# COMPTES RENDUS

## DES SÉANCES

## DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 16 NOVEMBRE 1891.

PRÉSIDENCE DE M. DUCHARTRE.

## MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

### DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — *Sur l'accélération séculaire de la Lune et sur la variabilité du jour sidéral.* Note de M. **F. Tisserand**.

« Laplace a montré que la diminution séculaire de l'excentricité de l'orbite terrestre doit produire dans la longitude de la Lune un terme proportionnel au carré du temps, qu'il avait évalué à $+ 10'' t^2$, et que les calculs, aujourd'hui indiscutables, de MM. Adams et Delaunay, ont réduit à $+ 6'',11 t^2$, où $t$ est exprimé en siècles. D'autre part, M. Airy a été amené, par la discussion des éclipses chronologiques, à conclure que le coefficient de l'accélération devrait être porté à $12''$ et même à $13''$. En admettant ce résultat, qui est d'ailleurs controversé, on voit qu'une partie seulement de l'accélération serait expliquée par la cause que Laplace a signalée; il resterait à trouver celle qui produit l'autre moitié, $6'' t^2$.

» On a signalé à plusieurs reprises (Kant, R. Mayer, Ferrel, Delaunay) le frottement des marées comme une cause de ralentissement du mouvement de rotation de la Terre, chaque jour sidéral étant plus long que celui qui le précède d'une fraction très petite et toujours la même. Comme on mesure les grands intervalles de temps par le nombre des rotations de la Terre, on commet ainsi une petite erreur proportionnelle au carré du temps absolu, qui doit produire une accélération apparente dans le mouvement de la Lune.

» M. H.-G. Darwin a montré (Thomson et Tait, *Natural Philosophy*, vol. I, Part II, p. 505) qu'en faisant sur la théorie des marées des hypothèses qui lui ont paru plausibles, et tenant compte à la fois de l'attraction de la Lune sur les marées et de la réaction de ces dernières, on obtiendra dans l'accélération de la Lune le complément cherché, d'environ $6'' t^2$, en apportant à l'angle décrit en $t$ siècles par un méridien terrestre une correction de $330'' t^2$. Il en résulte en effet pour la Lune une accélération apparente de $\frac{630''}{27,3} t^2 = 12'' t^2$, laquelle se réduit à $6'' t^2$, quand on a égard à l'attraction des marées sur la Lune.

» Je remarque à cet égard que le ralentissement de la rotation de la Terre doit avoir sa répercussion sur tous les mouvements célestes; les accélérations apparentes qui s'introduisent ainsi sont inversement proportionnelles aux durées de révolution des mouvements considérés. L'effet sera donc très sensible dans le cas de la Lune, d'abord parce que son mouvement est assez rapide, ensuite parce que nous observons ce mouvement avec une grande précision.

» Je me suis demandé si le même effet pouvait être appréciable dans d'autres cas. Le premier satellite de Mars, dont le mouvement est bien plus rapide que celui de la Lune, devrait avoir une accélération apparente de $1030'' t^2$; mais le mouvement n'est pas déterminé avec assez de précision, et il est connu depuis trop peu de temps, pour que l'effet de l'accélération puisse être mis en évidence. Il en est de même du mouvement de rotation de Jupiter.

» Après la Lune, on ne voit que Mercure qui présente des chances favorables.

» L'accélération apparente, qui se trouve égale à $3'',8 t^2$, peut faire varier de $15''$ la longitude de Mercure en deux siècles. Or, on dispose de passages de cette planète sur le Soleil qui remontent à deux siècles. On peut donc songer à vérifier si le terme $3'',8 t^2$ est indiqué réellement par

les observations. J'ai fait un essai à ce sujet, en partant de la discussion provisoire des passages de Mercure, faite par Le Verrier (*Annales de l'Observatoire*, t. V, p. 77-78). Il arrive, comme on pouvait s'y attendre, qu'une partie de la correction nouvelle s'élimine avec les autres inconnues. Cependant, j'ai trouvé que les passages extrêmes sont moins bien représentés avec le nouveau terme que sans lui; toutefois, la différence n'est pas très grande.

» Il me semble, dans tous les cas, que l'on est arrivé au moment où les passages de Mercure pourront jeter quelque lumière sur l'importante question de la variabilité du jour sidéral. Le résultat que j'ai obtenu paraît défavorable à cette variabilité, ou du moins à une variation aussi notable que celle qu'il faut admettre pour concilier le résultat de la discussion de M. Airy avec les calculs de MM. Adams et Delaunay.

» Il convient d'ailleurs de remarquer que les calculs que l'on peut faire sur l'ensemble des marées à la surface du globe sont forcément très vagues, car on n'a pas assez de données sur les marées dans les Océans, et notamment dans les mers du Sud; en raison de la variété que présente le phénomène d'un lieu à l'autre, il doit y avoir des compensations. On sait aussi que les éclipses de Lune rapportées dans l'Almageste et les éclipses de Soleil observées par les Arabes ont donné à M. Newcomb une accélération de 8″; j'ai montré dans un travail récent (*Bulletin astronomique*, octobre 1891) que ce nombre pouvait encore être abaissé, presque jusqu'à l'accélération théorique.

» Si cela se confirmait, on arriverait à penser que l'augmentation de la durée du jour, produite par le phénomène des marées, est presque du même ordre que la diminution qui résulte de la contraction de la Terre produite par son refroidissement séculaire, et que, grâce à une compensation entre les deux effets, la durée du jour sidéral pourrait rester, à fort peu près, invariable. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la recherche du nombre des racines communes à plusieurs équations simultanées*. Note de M. ÉMILE PICARD.

« J'ai récemment entretenu l'Académie de la recherche du nombre des racines communes à plusieurs équations simultanées (*Comptes rendus*, 7 septembre 1891). On sait que la difficulté principale dans cette question provient du changement possible de signe pour le déterminant fonctionnel

des fonctions formant les premiers membres des équations. Sans modifier le principe de la méthode que j'ai indiquée, on peut simplifier celle-ci notablement au point de vue des applications. Soit

$$(1)\qquad \begin{cases} f_1(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0, \\ f_2(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ f_n(x_1, x_2, \ldots, x_n) = 0 \end{cases}$$

un système de $n$ équations. Nous voulons trouver le nombre des racines communes à ces $n$ équations, contenues dans un domaine $\Delta$ de l'espace à $n$ dimensions $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$. Ces racines sont, d'ailleurs, supposées simples.

Désignant par D le déterminant fonctionnel de ces $n$ fonctions, j'envisage les $n+1$ équations

$$(2)\qquad \begin{cases} f_1 = 0, \\ f_2 = 0, \\ \ldots\ldots, \\ f_n = 0, \\ zD = 0, \end{cases}$$

aux $n+1$ inconnues $x_1, x_2, \ldots, x_n, z$. Considérons dans l'espace à $n+1$ dimensions $(x_1, x_2, \ldots, x_n, z)$ l'ensemble des valeurs de ces variables correspondant à des points $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$ contenus dans $\Delta$ et à des valeurs de $z$ comprises entre $-\varepsilon$ et $+\varepsilon$ ($\varepsilon$ désignant une constante positive arbitraire). Cet ensemble définit un domaine $\Delta'$ et le nombre des racines du système (2), correspondant à des points de ce domaine, sera précisément le nombre des racines du système (1) contenues dans $\Delta$. Or le déterminant fonctionnel des $n+1$ fonctions formant les premiers membres des équations (2), se réduit à la quantité essentiellement positive $D^2$. La difficulté relative au signe du déterminant fonctionnel a donc disparu, et l'on pourra, par suite, *représenter, par une intégrale multiple d'ordre n, le nombre des racines communes aux équations* (1) *contenues dans* $\Delta$.

» En appliquant ces considérations au cas de deux équations

$$f(x, y) = 0,$$
$$\varphi(x, y) = 0,$$

on trouve le résultat suivant pour le nombre des racines communes à ces deux équations contenues dans un contour C.

» Ce nombre est égal à la somme des deux intégrales suivantes. La première est l'intégrale curviligne étendue au contour C et prise dans le sens positif

$$(\alpha) \qquad \int_C P\,dx + Q\,dy,$$

en posant

$$P = \frac{1}{2\pi}\,\frac{f\dfrac{\partial\varphi}{\partial x} - \varphi\dfrac{\partial f}{\partial x}}{f^2+\varphi^2}\;\frac{\varepsilon D}{(f^2+\varphi^2+\varepsilon^2 D^2)^{\frac{1}{2}}},$$

$$Q = \frac{1}{2\pi}\,\frac{f\dfrac{\partial\varphi}{\partial y} - \varphi\dfrac{\partial f}{\partial y}}{f^2+\varphi^2}\;\frac{\varepsilon D}{(f^2+\varphi^2+\varepsilon^2 D^2)^{\frac{1}{2}}},$$

$$\left[D = \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial\varphi}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y}\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right].$$

» La seconde intégrale est l'intégrale double étendue à l'aire limitée par C,

$$(\beta) \qquad \frac{\varepsilon}{2\pi}\int\!\!\int \frac{R\,dx\,dy}{(f^2+\varphi^2+\varepsilon^2 D^2)^{\frac{3}{2}}},$$

en écrivant

$$R = \begin{vmatrix} f & \dfrac{df}{\partial x} & \dfrac{\partial f}{\partial y} \\ \varphi & \dfrac{\partial\varphi}{\partial x} & \dfrac{\partial\varphi}{\partial y} \\ D & \dfrac{\partial D}{\partial x} & \dfrac{\partial D}{\partial y} \end{vmatrix}.$$

» Telle est la solution générale du problème proposé. Le résultat précédent dépend en apparence du nombre $\varepsilon$. Les deux cas limites $\varepsilon = 0$ et $\varepsilon = \infty$ appellent nécessairement l'attention.

» Faisons tendre d'abord $\varepsilon$ vers zéro. L'intégrale $(\alpha)$ tendra vers zéro. Quant à l'intégrale $(\beta)$, elle se présente sous la forme d'une intégrale singulière. On peut dire que le nombre cherché des racines est la limite de l'expression

$$\frac{1}{2\pi}\int\!\!\int \frac{\varepsilon R\,dx\,dy}{(f^2+\varphi^2+\varepsilon^2 D^2)^{\frac{3}{2}}}$$

quand $\varepsilon$ tend vers zéro. Quand le contour C est formé de courbes unicursales, et que $f$ et $\varphi$ sont des polynômes, il est possible d'indiquer pour cette limite un procédé régulier de calcul.

» Si nous faisons maintenant augmenter $\varepsilon$ indéfiniment dans les inté-

grales ($\alpha$) et ($\beta$), on voit que la première tend vers

$$\frac{1}{2\pi}\int_C \frac{D}{|D|}\,\frac{f\,d\varphi - \varphi\,df}{f^2+\varphi^2}.$$

» Quant à l'intégrale ($\beta$), elle se réduit en posant $\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{\eta}}$ à

$$\frac{1}{2\pi}\int\int \frac{\eta R\,dx\,dy}{[D^2+\eta(f^2+\varphi^2)]^{\frac{3}{2}}},$$

dont on doit chercher la limite pour $\eta = 0$. On voit que si D ne s'annule pas à l'intérieur de C, cette limite est nulle et on n'a qu'à prendre l'intégrale curviligne, ce qui est d'accord avec un résultat bien connu. »

PHYSIQUE. — *Sur les lois de l'intensité de la lumière émise par les corps phosphorescents*. Note de M. **Henri Becquerel.**

« Dans l'impression de la Note que j'ai publiée lundi dernier, j'ai laissé passer une erreur typographique que je tiens à rectifier. On trouve, au bas de la page 618 des *Comptes rendus*, l'expression

$$i = \frac{AL(1+e^{-\alpha t})(1+e^{-\alpha t'})e^{-\alpha\theta}}{\alpha(t'+t'_1)(1-e^{-\alpha(t+t_1)})}.$$

La formule exacte relative au phosphoroscope est

$$i = \frac{AL(1-e^{-\alpha t})(1-e^{-\alpha t'})e^{-\alpha\theta}}{\alpha(t'+t'_1)(1-e^{-\alpha(t+t_1)})}.$$

» On pourrait, du reste, vérifier que les valeurs de $\alpha$ données plus loin n'auraient pu être obtenues par la formule imprimée page 618. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la chaleur de formation de l'hydrazine et de l'acide azothydrique;* par MM. **Berthelot** et **Matignon.**

I. — Hydrazine : $Az^2H^4$.

« On connaît les nouveaux composés azotés découverts par M. Curtius, l'un complétant la série des composés hydrogénés normaux de l'azote, l'hydrazine; l'autre, tout à fait imprévu et empruntant un caractère acide à l'accumulation de son élément électronégatif, l'acide azothydrique.

M. Curtius ayant eu l'obligeance de nous envoyer des échantillons de ces deux produits, nous en avons fait le sujet des déterminations qui suivent.

» Nous avions à notre disposition une vingtaine de grammes de sulfate d'hydrazine, en beaux cristaux : $SO^4H^2, Az^2H^4 = 130$.

» 1. *Chaleur de dissolution du sulfate, pour* 1 *molécule :*

(1 p. dans 200 et 300 p. d'eau) à 10°,6........ — $8^{Cal},70$ (deux essais)

» 2. *Chaleur de neutralisation.* — On l'a déterminée en précipitant exactement les liqueurs précédentes par l'eau de la baryte, à 10°,8; ce qui a dégagé : + $25^{Cal},71$ (2 essais).

» D'où résulte, pour l'*acide sulfurique neutralisé*,

$SO^4H^2$ dissous + $Az^2H^4$ dissoute = $SO^4H^2, Az^2H^4$ dissous, à 10°,8..... + $11^{Cal},1$

Soit, pour 1 équivalent : + $5^{Cal},55$.

» En rapportant tout à l'état solide du sel et de l'acide,

$SO^4H^2$ solide + $Az^2H^4$ dissous = $SO^4H^2, Az^2H^4$ crist., dégage........ + $36^{Cal},0$

» La liqueur obtenue en dernier lieu a été traitée par une proportion strictement calculée d'acide chlorhydrique étendu, à 10°,8; ce qui a donné, pour l'*acide chlorhydrique neutralisé*,

2HCl étendu + $Az^2H^4$ dissous = $Az^2H^4$, 2HCl dissous...... + $10^{Cal},4$ (deux essais)

Soit, pour 1 équivalent : + $5^{Cal},2$.

» L'hydrazine est donc une base faible, comparable au peroxyde de fer, et dont la chaleur de neutralisation est fort inférieure à celle de l'ammoniaque (+ $12^{Cal},4$ pour HCl), et même de l'hydroxylamine (+ $9^{Cal},3$) [1]. Ces trois bases représentent les trois hydrures d'azote : $AzH^3$, $(AzH^2)^2$, $AzH(H^2O)$; mais elles ne sont pas strictement comparables, leur condensation étant inégale, et l'une d'elles constituant un hydrate stable, ce qui tend à en accroître le caractère alcalin.

» 3. *Chaleur de combustion.* — On l'a mesurée dans la bombe calorimétrique, en plaçant le sulfate d'hydrazine mêlé d'un peu de camphre

---

[1] M. Lobry de Bruyn ayant eu l'obligeance de nous envoyer un échantillon d'hydroxylamine cristallisée, nous avons trouvé avec cette substance la chaleur de fusion moléculaire, à 12° : — $3^{Cal},8$. Le nombre est peut-être un peu trop faible en valeur absolue, à cause de la difficulté d'éviter toute trace d'humidité.

entre deux pastilles de cette dernière substance. Le poids du camphre est d'ailleurs exactement connu. La combustion provoque la destruction totale du sel d'hydrazine. L'opération terminée, on détermine le poids de l'acide sulfurique, qui a été trouvé exactement égal au poids calculé; le poids de l'acide azotique et celui de l'ammoniaque formés sont minimes. Toutes corrections faites, on a trouvé (moyenne de quatre déterminations)

$SO^4H^2Az^2H^4$ cristallisé $+ O^2 +$ eau $= SO^4H^2$ étendu $+ Az^2$ gaz $+ 2H^2O$. $+127^{Cal},7$

» 4. *Chaleur de formation.*

*Sulfate :* S octaédrique $+ O^4 + H^6 + Az^2$
$= SO^4H^2, Az^2H^4$ cristallisé...... $+220^{Cal},3$; $S^2$ gaz, environ $+222^{Cal},9$

On déduit des nombres précédents, pour une molécule ($32^{gr}$) :

*Hydrazine dissoute :* $Az^2 + H^4 +$ Eau
$= Az^2H^4$ dissoute..... $-9^{Cal},5$, soit pour $AzH^2$ : $-4^{Cal},75$

» L'hydrazine est donc un composé endothermique, ainsi que les procédés de formation permettaient de le prévoir.

» Sa relation théorique avec l'ammoniaque est des plus simples; elle résulte d'une substitution d'ammoniaque à l'hydrogène, pareille à celle qui change les carbures en alcalis :

» $C^6H^4.H^2$ benzine, $C^6H^4.AzH^3$ aniline; $AzH.H^2$..., $AzH.AzH^3$. La base résultante doit être et est, en effet, diacide.

» La transformation partielle, de l'hydrazine en ammoniaque, par perte d'hydrogène et d'azote,

$Az^2H^4$ étendue $= AzH^3$ étendue $+ Az + H$, dégagerait...... $+ 25^{Cal},75$

quantité qui devra être accrue de $+34^{Cal},5$, dans toute réaction oxydante formant simultanément 1 équivalent d'eau ($9^{gr}$) et comptée depuis l'oxygène libre. En présence d'un acide, tel que l'acide chlorhydrique, il y aurait en outre à ajouter $+2^{Cal},0$.

Pour $Az^2H^4$ étendue $= \frac{4}{3} AzH^3$ étendue $+ \frac{2}{3} Az$ ............. $+ 32^{Cal},75$

» La métamorphose totale de l'hydrazine en ammoniaque, par fixation d'hydrogène

$Az^2H^4$ étendue $+ H^2 = 2AzH^3$ étendue, dégagerait......... $+51^{Cal},5$

l'hydrogène étant supposé libre. En présence d'un acide, tel que l'acide chlorhydrique, cette quantité serait accrue de $+14^{Cal},4$.

» Dans le cas où l'oxygène et l'hydrogène seraient fournis par des réactions spéciales, il faudrait ajouter, suivant les règles connues, la chaleur propre à ces réactions.

» On voit, par ces données, que la transformation inverse, celle de l'ammoniaque en hydrazine, n'est pas possible directement; à moins de faire intervenir les réactions oxydantes simultanées. Mais on conçoit que l'oxydation des composés hydrogénés de l'azote, ou des amides et nitriles qui en dérivent; ou bien encore, en sens inverse, la réduction soit des composés oxygénés de l'azote, soit des composés nitrés et azoïques qui en dérivent, puisse engendrer l'hydrazine; les énergies nécessaires étant alors présentes. Seulement, il faut ménager les réactions, pour ne pas dépasser le but, et les disposer de façon à assurer la conservation du type moléculaire.

» C'est une remarque digne d'intérêt et sur laquelle nous reviendrons tout à l'heure, que le caractère endothermique du composé s'accuse davantage, à mesure que l'ammoniaque perd de l'hydrogène. Au lieu d'un équivalent d'hydrogène éliminé dans la production de l'hydrazine, ôtons-en deux, de façon à former de l'hydroxylamine (avec fixation simultanée des éléments de l'eau), nous aurons

$Az + H + H^2O + \text{eau} = AzH.H^2O$ étendue.................... $-50^{Cal},0$

Par conséquent, le changement de l'hydroxylamine en hydrazine sera exothermique :

$2(AzH.H^2O)$ diss. $+ H^2 = Az^2H^4$ diss. $+ 2H^2O$.................. $+21^{Cal},5$

La présence d'un acide, tel que l'acide chlorhydrique, réduirait cet écart à $+12^{Cal},5$. Ceci montre que la transformation de l'hydrazine en hydroxylamine ne peut avoir lieu directement, mais plutôt la réaction inverse.

» Donnons la progression des chaleurs de formation des trois hydrures d'azote, jouant le rôle d'alcali, rapportés à un même poids de cet élément :

$Az + H + H^2O + \text{eau} = AzH.H^2O$ diss. (hydroxylamine)...... $-50^{Cal},0$
$Az + H^2 + \text{eau} = \frac{1}{2}Az^2H^4$ diss. (hydrazine)..................... $-4^{Cal},75$
$Az + H^3 + \text{eau} = AzH^3$ diss. (ammoniaque)..................... $+21^{Cal},0$

» Sans entrer dans la discussion des liaisons spéciales que l'on peut supposer entre les atomes au sein de la combinaison, on constate ce fait, que la chaleur absorbée est la plus forte possible pour le composé le

plus riche en azote, c'est-à-dire, dans lequel cet élément est le plus éloigné de la saturation.

» C'est précisément la progression établie par l'un de nous pour les composés oxygénés de l'azote qui jouent le rôle d'acides :

| | Cal |
|---|---|
| $Az^2 + O + H^2O + Eau = 2AzHO$ étendu (acide hypoazoteux)..... | $-57,4$ |
| $Az^2 + O^3 + H^2O + Eau = 2AzHO^2$ étendu (acide azoteux)......... | $-8,4$ |
| $Az^2 + O^5 + H^2O + Eau = 2AzHO^3$ étendu (acide azotique)........ | $+28,6$ |

» Une progression semblable se trouve, avec un caractère non moins décisif, dans l'étude des combinaisons gazeuses hydrogénées du carbone, formées par saturation hydrogénée progressive :

| | Cal |
|---|---|
| $C + H = \frac{1}{2} C^2H^2$ (acétylène).......... | $-30,2$ |
| $C + H^2 = \frac{1}{2} C^2H^4$ (éthylène)........... | $-7,4$ |
| $C + H^3 = \frac{1}{2} C^2H^6$ (méthyle)........... | $+12,6$ |
| $C + H^4 = CH^4$ (formène)........... | $+18,8$ |

» Dans ces divers exemples, le premier hydrure, formé à atomes égaux, est celui qui possède le caractère endothermique le plus prononcé.

» Ce sont là des relations générales, d'un grand intérêt pour la Mécanique chimique; car elles montrent que le caractère de radical, apte à former les autres composés, appartient principalement au premier terme de la série des combinaisons, dans l'étude des éléments polyatomiques; et qu'il lui appartient même d'une façon plus caractérisée qu'à l'élément lui-même. Car, à partir de ce premier terme, tous les autres sont formés avec dégagement de chaleur : ce qui n'a pas toujours lieu à partir de l'élément lui-même. Ce n'est donc pas l'état moléculaire de l'élément libre qui répond à l'état moléculaire du même élément combiné; mais celui-ci doit éprouver d'abord un certain changement, une certaine accommodation pour pouvoir s'unir à l'élément antagoniste, et la réserve d'énergie, une fois constituée, se dépense suivant une progression normale, pour la suite des combinaisons ultérieures. Les faits observés à cet égard dans la formation d'une semblable série trouvent donc leur interprétation rationnelle dans la Thermochimie.

## II. — Acide azothydrique ou diazoamine : $Az^3H$.

» La découverte de ce composé par M. Curtius a été l'une des plus inattendues de ces derniers temps. L'auteur ayant bien voulu nous envoyer $2^{gr}$ du sel ammoniacal, nous en avons fait l'objet d'une étude thermique

méthodique, dont nous allons donner les résultats, sous les réserves nécessitées par la petite quantité de matière dont nous disposions.

» 1. *Chaleur de dissolution du sel ammoniacal* : $Az^3H, AzH^3 = 60$. — ($1^{gr}$ de sel dans $170^{gr}$ d'eau), à 11° : — $7^{Cal},08$ (deux essais).

» 2. *Chaleur de neutralisation.* — On a traité la solution aqueuse précédente par une quantité équivalente d'eau de baryte, ce qui a dégagé $+1^{Cal},80$ (deux essais). On a placé la liqueur dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique concentré, pendant quarante-huit heures, de façon à éliminer entièrement l'ammoniaque; puis on a traité par l'acide sulfurique en quantité équivalente, pour précipiter entièrement la baryte, ce qui a dégagé $+8^{Cal},40$; toujours vers 12° (deux essais).

» On déduit de ces chiffres (*sel de baryte*)

$Az^3H$ étendu $+ \frac{1}{2} Ba^2O$ étendue.................... $+10^{Cal},0$

» En admettant, conformément à toutes les données analogues, que la baryte déplace entièrement, ou à peu près, l'ammoniaque en dissolution, on aura encore (*sel d'ammoniaque*)

$Az^3H$ étendu $+ AzH^3$ étendue $= Az^2H^4$ étendu....... $+8^{Cal},2$

» D'après ces nombres, l'acide azothydrique étendu est un acide d'énergie comparable à l'acide amidobenzoïque, pour nous borner aux acides amidés, et supérieure à l'acide hypoazoteux.

» 3. *Chaleur de combustion.* — On a fait détoner l'azothydrate d'ammoniaque dans la bombe calorimétrique, au sein de l'oxygène comprimé à 25 atmosphères.

» Dans une première expérience, faite sur $0^{gr},200$, on a opéré avec le sel pur. Dans deux autres, faites sur $0^{gr},400$ et $0^{gr},500$, on a opéré en présence d'un poids de camphre égal, tantôt à la moitié, tantôt au tiers du poids du sel, dont il devait assurer la combustion.

» Les résultats ont été concordants; la combustion a été complète sans formation d'ammoniaque. Nous avons obtenu, en moyenne, pour $1^{gr}$ du sel : $2751^{cal},0$, soit, pour une molécule,

$Az^4H^4$ crist. $+ O^2 = 2Az^2 + 2H^2O$......... $\begin{cases} +163^{Cal},8 \text{ à vol. const.} \\ +163^{Cal},3 \text{ à pr. const.} \end{cases}$

» 4. *Chaleur de formation.* — On déduit de ces nombres, pour le sel ammoniacal,

$Az^4 + H^4 = Az^4H^4$ cristallisé.. $-25^{Cal},3$ Dissous... $-32^{Cal},3$

valeur qui explique le caractère explosif de la décomposition.

» On a encore, pour l'acide azothydrique libre,

$$3\,Az + H + eau = Az^3H \text{ dissous} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad -61^{Cal},6$$

C'est le plus endothermique de tous les hydrures d'azote, ainsi que les considérations précédentes permettaient de le prévoir : ce qui explique à la fois pourquoi il est si peu stable et pourquoi il ne peut être produit que dans des conditions tout à fait exceptionnelles, et par un système de réactions qui fournisse l'énergie complémentaire indispensable, en même temps qu'il assure la conservation du type moléculaire exceptionnel de ce composé.

» La formule de l'acide azothydrique répondrait à celle d'un nitrile (imidé) de l'acide hypoazoteux

$$Az^2H^2O^2, AzH^3 = Az^3H + 2H^2O;$$

mais il est difficile d'admettre cette constitution. En effet, la chaleur de formation de l'hypoazotite d'ammoniaque dissous, depuis les éléments, s'élève à environ $+38^{Cal},6$ (1), tandis que celle des corps écrits dans le second terme de l'équation est égale à $+76^{Cal},4$ : il en résulterait donc ce fait, absolument contraire à tous les précédents, que le changement d'un sel ammoniacal en nitrile imidé aurait dégagé de la chaleur; c'est l'inverse qui arrive, et en forte proportion, dans tous les cas connus (2).

» La constitution de l'acide azothydrique peut être comprise plus clairement, si l'on remarque qu'il doit être envisagé comme de l'ammoniaque, dans laquelle une molécule d'hydrogène aurait été remplacée par une molécule d'azote

$$AzH.H^2 \ldots AzH.Az^2,$$

substitution opérée par voie indirecte, laquelle donne, en général, naissance à des composés azoïques, en Chimie organique, suivant une série de réactions bien connues, telles que

$$RH.H^2 \text{ engendre } RH.AzH^3, \quad \text{qui} + AzO^2H = RAz^2 + 2H^2O,$$
$$RH.H^2 \text{ engendre } RH.AzO^2H, \quad \text{qui} + AzH^3 = RAz^2 + 2H^2O.$$

---

(1) En admettant la valeur $+6,0$ pour la neutralisation de l'ammoniaque, d'après la valeur trouvée pour la potasse (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVIII, p. 574).

(2) Berthelot et Petit, *Sur la chaleur d'hydratation des nitriles* (*Ann. de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVIII, p. 140).

» La génération de l'acide azothydrique peut donc être conçue comme normale à partir de l'ammoniaque amidée, c'est-à-dire, de l'hydrazine $AzH.AzH^3$. C'est une diazoamine, conformément à l'opinion de M. Curtius. Sa production, effectuée d'après l'équation typique ci-dessus et au moyen de l'acide azoteux étendu, dégagerait $+55^{Cal},6$ : ce qui est tout à fait normal pour cet ordre de réactions.

» L'énergie nécessaire à la constitution du composé endothermique est, comme toujours, corrélative de celle d'un composé exothermique bien caractérisé, c'est-à-dire de l'eau, dans l'équation précédente. La substitution à l'hydrogène de l'azote, l'élément électronégatif de l'ammoniaque, tend d'ailleurs à communiquer les propriétés acides au composé résultant. C'est ainsi que le diazobenzol, qui dérive de la benzine par une équation pareille, forme des sels de potasse définis ; mais il s'unit aussi aux acides, propriété que doit posséder la diazoamine.

» En appliquant à l'ammoniaque, envisagée comme un hydrure saturé, les systèmes de réactions et d'équations génératrices connues pour les carbures d'hydrogène, on peut ainsi prévoir toute une série de dérivés, dont la formation est réglée à la fois par les propriétés polyatomiques de l'azote et par le caractère endothermique des composés azoïques. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'oxydation du nickel carbonyle;* par M. BERTHELOT.

« En signalant diverses propriétés nouvelles du nickel carbonyle, il y a quelques mois (1), j'ai expliqué que ce composé se comporte comme un véritable radical organique ; les produits de son oxydation spontanée n'étant pas constitués uniquement par de l'oxyde de nickel et de l'acide carbonique (ou de l'oxyde de carbone). Peut-être ne sera-t-il pas superflu d'entrer, à cet égard, dans de nouveaux détails.

» Le nickel carbonyle peut être conservé dans un flacon sous une couche d'eau sans s'altérer, pourvu que l'air n'y pénètre pas. Mais, si l'air y parvient, comme il arrive inévitablement dans un flacon simplement bouché à l'émeri, le composé s'oxyde lentement, et il se forme, à la partie inférieure, une couche d'hydrate d'oxyde de nickel vert pomme (exempte de carbone dans mes essais). En même temps, une partie du nickel carbo-

(1) Ce Recueil, t. CXII, p. 1343, 15 juin 1891.

nyle s'échappe au dehors et s'oxyde à l'air, en formant une fumée ou enduit blanchâtre, qui va tapisser au loin tous les objets déposés dans la même armoire. Pour essayer de recueillir ce produit d'oxydation lente, j'ai placé le flacon dans une double enveloppe de fer-blanc; la réaction s'est, en effet, effectuée d'abord au sein de l'enveloppe, et j'ai pu recueillir quelques décigrammes d'un oxyde complexe. Ce corps est blanchâtre, pris en petite quantité; mais, en masse, il possède une nuance un peu moins claire et verdâtre : c'est l'hydrate de l'oxyde d'un radical organique à base de nickel. Son analyse par l'oxyde de cuivre a fourni, sur 100 parties :

| | |
|---|---|
| C | 5,3 |
| NiO | 53,3 |
| $H^2O$ | 40,1 |
| | 98,7 |
| Perte | 1,3 |

» Ces nombres répondent sensiblement aux rapports suivants :

$$C^2O^3Ni^3,\ 10H^2O,$$

lesquels exigent

| | |
|---|---|
| C | 5,6 |
| NiO | 52,5 |
| HO | 41,9 |
| | 100,0 |

» Ce serait donc l'oxyde d'un radical complexe, analogue aux acides croconique et rhodizonique. Une partie du nickel pourrait, d'ailleurs, se trouver combinée ou mélangée à l'état d'oxyde simple avec l'oxyde complexe, lequel aurait alors une formule telle que $C^2ONi$, appartenant à un type dérivé de l'éthylène $C^2H^4$, ou à un type plus condensé du même ordre. L'équation de formation serait la suivante

$$C^4O^4Ni + O = 2CO^2 + C^2ONi.$$

» C'est ce que l'étude ultérieure du nickel carbonyle apprendra. »

## NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'une Commission pour l'attribution d'une somme provenant de la fondation Leconte.

MM. Bertrand, Duchartre, A. Edwards, de Quatrefages, Daubrée réunissent la majorité des suffrages. Les Membres qui, après eux, ont obtenu le plus de voix sont MM. Mascart et Grandidier.

## CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre du Commerce, de l'Industrie et des Colonies** invite l'Académie à lui présenter une liste de candidats pour la chaire de Physique appliquée aux Arts, au Conservatoire des Arts et Métiers, devenue vacante par le décès de M. *Edmond Becquerel*.

(Renvoi à la Section de Physique.)

ASTRONOMIE. — *Tables de Vesta*. Note de M. G. **Leveau**, présentée par M. Mouchez.

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un Tableau contenant la comparaison d'observations méridiennes de Vesta, faites en 1890 avec les éphémérides du *Nautical Almanac* et une éphéméride calculée au moyen de mes Tables de cette planète.

» Je profite de cette circonstance pour informer l'Académie que les recherches que j'ai entreprises, il y a plusieurs années, sur le mouvement de Vesta sont terminées et que le manuscrit des Tables de cette planète vient d'être remis à M. le Directeur de l'Observatoire de Paris. Ces Tables, construites d'après la méthode de Hansen, sont fondées sur la représentation de près de 5000 observations méridiennes faites, dans différents observatoires, de 1807 à 1888 et les valeurs

$$m = \frac{1}{1045,63}, \qquad m' = \frac{1}{3.648.000}$$

des masses de Jupiter et de Mars déduites de la discussion de l'ensemble de ces observations.

*Observations méridiennes de* (4) *Vesta, faites en* 1890.
*Comparaison avec le* Nautical Almanac *et les Tables Leveau.*

Observation moins calcul.

| Observatoires. | Dates 1890. | | Ascension droite. Nautical Alm. | Ascension droite. Tables Leveau. | Distance polaire. Nautical Alm. | Distance polaire. Tables Leveau. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | s | s | ″ | ″ |
| Greenwich.. | Janv. | 8 | +1,20 | +0,02 | +1,0 | 0,0 |
| Greenwich.. | | 13 | +1,16 | —0,01 | +0,7 | 0,0 |
| Paris....... | | 23 | +1,20 | 0,00 | +2,5 | +1,4 |
| Greenwich.. | | 23 | +1,21 | —0,05 | +2,0 | +1,0 |
| Greenwich.. | | 25 | +1,04 | —0,07 | +1,0 | +0,5 |
| Bordeaux... | | 26 | +1,31 | +0,21 | +1,4 | +1,0 |
| Bordeaux... | | 27 | +1,08 | —0,02 | —1,5 | —1,8 |
| Paris....... | | 29 | +1,23 | +0,10 | +0,4 | +0,3 |
| Greenwich.. | | 29 | +1,11 | —0,02 | +0,4 | +0,3 |
| Bordeaux... | | 29 | +1,12 | —0,01 | +1,0 | +0,9 |
| Paris....... | | 31 | +1,31 | +0,16 | +0,5 | +0,5 |
| Paris....... | Févr. | 1 | +1,15 | —0,01 | +1,2 | +1,0 |
| Bordeaux... | | 1 | +1,30 | +0,14 | +1,1 | +1,0 |
| Greenwich.. | | 2 | +1,15 | —0,03 | +0,8 | +0,7 |
| Bordeaux... | | 2 | +1,13 | —0,04 | +1,1 | +1,0 |
| Bordeaux... | | 3 | +1,35 | +0,15 | +0,7 | +0,6 |
| Bordeaux... | | 5 | +1,20 | +0,01 | —0,2 | —0,3 |
| Paris....... | | 7 | +1,41 | +0,24 | +0,8 | +1,0 |
| Greenwich.. | | 7 | +1,16 | 0,00 | +1,6 | +1,8 |
| Bordeaux... | | 8 | +1,27 | +0,14 | +0,2 | +0,5 |
| Bordeaux... | | 9 | +1,26 | +0,12 | +0,9 | +1,3 |
| Paris....... | | 10 | +1,10 | —0,02 | +1,4 | +1,7 |
| Greenwieh.. | | 10 | +1,17 | +0,04 | —0,6 | —0,4 |
| Bordeaux... | | 10 | +1,10 | —0,02 | +0,2 | +0,5 |
| Paris....... | | 11 | +1,19 | +0,06 | +0,2 | +0,3 |
| Greenwich.. | | 11 | +1,14 | 0,00 | +0,2 | +0,4 |
| Bordeaux... | | 11 | +1,00 | —0,14 | +0,4 | +0,2 |
| Greenwich.. | | 12 | +1,05 | —0,05 | —0,1 | +0,2 |
| Paris....... | | 19 | +1,12 | +0,03 | +0,5 | +0,4 |
| Greenwich.. | | 19 | +1,02 | —0,07 | —0,6 | —0,7 |
| Paris....... | | 24 | +1,10 | +0,08 | +0,2 | +0,3 |
| Bordeaux... | | 24 | +1,07 | +0,04 | +1,9 | +1,6 |
| Bordeaux... | | 25 | +1,03 | 0,00 | +1,3 | +0,9 |
| Bordeaux.. | Févr. | 26 | +1,15 | +0,11 | » | » |
| Paris...... | | 27 | +1,05 | +0,01 | +0,1 | +0,3 |
| Paris...... | | 28 | +1,06 | +0,05 | +0,6 | +1,0 |
| Bordeaux.. | | 28 | +1,18 | +0,15 | +1,5 | +1,5 |
| Greenwich. | Mars | 3 | +0,96 | —0,05 | +0,9 | +1,4 |
| Bordeaux.. | | 3 | +1,00 | —0,02 | —0,7 | —0,5 |
| Paris...... | | 4 | +1,06 | +0,03 | —1,5 | —0,8 |
| Bordeaux.. | | 4 | +1,15 | +0,13 | » | » |
| Greenwich. | | 7 | +0,99 | +0,04 | —0,9 | 0,0 |
| Bordeaux.. | | 10 | +0,92 | —0,03 | —0,3 | 0,0 |
| Greenwich. | | 12 | +1,00 | +0,07 | —0,1 | +0,4 |
| Bordeaux.. | | 12 | +0,90 | —0,04 | +1,8 | +2,0 |
| Bordeaux.. | | 13 | +0,90 | —0,03 | +2,2 | +2,2 |
| Greenwich. | | 14 | +0,84 | —0,10 | —0,7 | —0,5 |
| Greenwich. | | 15 | +1,04 | +0,09 | —0,3 | —0,3 |
| Bordeaux.. | | 15 | +1,01 | +0,06 | +1,5 | +1,1 |
| Bordeaux.. | | 18 | +0,94 | +0,03 | +1,4 | +1,1 |
| Bordeaux.. | | 25 | +0,79 | —0,08 | +2,2 | +1,8 |
| Bordeaux.. | | 26 | +0,97 | +0,10 | —1,8 | —2,1 |
| Bordeaux.. | | 27 | +0,74 | —0,14 | —0,5 | —0,9 |
| Greenwich. | | 28 | +0,94 | +0,05 | +0,7 | +0,8 |
| Greenwich. | | 29 | +0,89 | —0,03 | —0,7 | —0,5 |
| Bordeaux.. | | 29 | +0,91 | +0,01 | +3,1 | +2,9 |
| Bordeaux.. | | 30 | +0,89 | —0,01 | +1,5 | +1,4 |
| Bordeaux.. | | 31 | +0,99 | +0,11 | +1,2 | +1,1 |
| Greenwich. | Avril | 1 | +0,86 | —0,02 | —1,4 | —1,0 |
| Bordeaux.. | | 1 | +0,98 | +0,10 | +0,8 | +0,8 |
| Greenwich. | | 2 | +0,87 | +0,01 | +0,2 | +0,6 |
| Greenwich. | | 3 | +0,88 | +0,05 | +0,2 | +0,7 |
| Bordeaux.. | | 3 | +0,98 | +0,15 | +0,3 | +0,4 |
| Bordeaux.. | | 4 | +0,81 | —0,02 | —1,0 | —0,8 |
| Bordeaux.. | | 5 | +0,82 | +0,04 | —0,9 | —0,6 |

» De ce Tableau on conclut :

| | Nautical Almanac. | Tables Leveau. | Nautical Almanac. | Tables Leveau. |
|---|---|---|---|---|
| | s | s | ″ | ″ |
| De janvier 8 à janvier 31 11 obs....... | +1,18 | +0,03 | +0,9 | +0,4 |
| De février 1 à février 19, 19 obs....... | +1,17 | +0,03 | +0,5 | +0,6 |
| De février 24 à mars 18, 20 obs........ | +1,02 | +0,03 | +0,5 | +0,6 |
| De mars 25 à avril 5, 15 obs .......... | +0,89 | +0,02 | +0,3 | +0,3 |

» Les positions du Soleil employées dans le calcul de l'éphéméride sont extraites de la *Connaissance des Temps* (Tables Le Verrier). »

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur les variations séculaires des excentricités et des inclinaisons*. Note de M. J. **Perchot**, présentée par M. Poincaré.

« Après avoir intégré par la méthode de Jacobi les équations du mouvement elliptique, on est conduit, pour chaque planète, aux six équations suivantes, qui définissent la variation des constantes de Jacobi :

$$(1)\quad \begin{cases} \dfrac{d\alpha_1}{dt} = \dfrac{\partial R}{\partial \beta_1}, & \dfrac{d\alpha_2}{dt} = \dfrac{\partial R}{\partial \beta_2}, & \dfrac{d\alpha_3}{dt} = \dfrac{\partial R}{\partial \beta_3}, \\ \dfrac{d\beta_1}{dt} = -\dfrac{\partial R}{\partial \alpha_1}, & \dfrac{d\beta_2}{dt} = -\dfrac{\partial R}{\partial \beta_2}, & \dfrac{d\beta_3}{dt} = -\dfrac{\partial R}{\partial \alpha_3}. \end{cases}$$

» Les variables $\alpha$, $\beta$ sont liées aux éléments elliptiques de la planète correspondante par les formules (2)

$$(2)\quad \begin{cases} \alpha_1 = -\dfrac{k^2}{2a}, & \alpha_2 = k\sqrt{a(1-e^2)}\cos\varphi, & \alpha_3 = k\sqrt{a(1-e^2)}, \\ \beta_1 = \dfrac{\varepsilon-\omega}{k}a^{\frac{3}{2}}, & \beta_2 = \theta, & \beta_3 = \varpi - \theta. \end{cases}$$

» Les longitudes $v$, $v'$, ... n'entrent pas dans les formules (2). Par conséquent les équations séculaires des éléments elliptiques et celles des constantes de Jacobi se déduisent directement les unes des autres.

» Or on obtient les équations séculaires de $a$, $e$, $\varphi$, $\theta$, $\varpi$, en remplaçant dans les équations exactes R par sa partie $R_1$, indépendante des longitudes $v$, $v'$ et, par suite, de $t$ et de $\varepsilon$. Et, de plus, les grands axes n'ont pas de variations séculaires.

» Donc $R_1$ ne dépend que des variables $e$, $\varphi$, $\theta$, $\varpi$ et des variables analogues qui correspondent aux autres planètes. Et comme les deux derniers groupes des équations (2) donnent $e$, $\varphi$, $\theta$, $\varpi$ en fonctions de $\alpha_2$, $\beta_2$; $\alpha_3$, $\beta_3$, il en résulte que $R_1$ s'exprime en fonction des seules variables $\alpha_2$, $\beta_2$; $\alpha_3$, $\beta_3$; $\alpha'_2$, $\beta'_2$; ....

» Les équations séculaires de $\alpha_2$, $\beta_2$, $\alpha_3$, $\beta_3$ sont

$$(3)\quad \begin{cases} \dfrac{d\alpha_2}{dt} = \dfrac{\partial R_1}{\partial \beta_2}, & \dfrac{d\alpha_3}{dt} = \dfrac{\partial R_1}{\partial \beta_3}, \\ \dfrac{d\beta_2}{dt} = -\dfrac{\partial R_1}{\partial \alpha_2}, & \dfrac{d\beta_3}{dt} = -\dfrac{\partial R_1}{\partial \alpha_3}, \end{cases}$$

$R_1$ ne contenant pas d'autres variables que $\alpha_2$, $\beta_2$; $\alpha_3$, $\beta_3$; $\alpha'_2$, ..., ces équations ont l'invariant intégral positif d'ordre $4n$ ($n$ étant le nombre des planètes considérées)

$$I = \int d\alpha_2\, d\alpha_3\, d\beta_2\, d\beta_3\, d\alpha'_2 \ldots.$$

» On sait, de plus, que les équations séculaires admettent l'intégrale

$$\Sigma m\sqrt{(M+m)a(1-e^2)}\cos\varphi = \text{const.}$$

» Si donc, comme je le suppose, les masses des planètes considérées sont du même ordre, leurs excentricités et leurs inclinaisons ne pourront jamais acquérir de valeurs notables. Toutefois, il ne s'agit ici que des valeurs séculaires et non des vrais éléments.

» Je fais maintenant dans les équations (3) le changement de variables (4)

$$(4)\qquad \begin{cases} h = \alpha_3 \sin(\beta_2+\beta_3), & p = \dfrac{\alpha_3}{\alpha_2}\sin\beta_2, \\ l = \alpha_3\cos(\beta_2+\beta_3), & q = \dfrac{\alpha_3}{\alpha_2}\cos\beta_2. \end{cases}$$

» Le déterminant fonctionnel de $h$, $l$, $p$, $q$ en $\alpha_2$, $\beta_2$; $\alpha_3$, $\beta_3$ est au signe près $\left(\frac{\alpha_3}{\alpha_2}\right)^3$ ou $\left(\frac{1}{\cos\varphi}\right)^3$ et, comme $\varphi$ reste petit, ce changement de variables est doublement univoque. Donc les équations en $h$, $l$, $p$, $q$; $h'$... ont aussi un invariant intégral positif.

» Des équations (2) et (4), on déduit $h$, $l$, $p$, $q$, ... en fonction de $e$, $\varphi$, $\theta$, $\varpi$

$$(5)\qquad \begin{cases} h = k\sqrt{a(1-e^2)}\sin\varpi, & p = \dfrac{1}{\cos^3\varphi}\sin\theta, \\ l = k\sqrt{a(1-e^2)}\cos\varpi, & q = \dfrac{1}{\cos^3\varphi}\cos\theta. \end{cases}$$

» Donc $h$, $l$, $p$, $q$ restent finis.

» Et, par conséquent, d'après un théorème de M. Poincaré sur la stabilité, si les conditions initiales ne sont pas exceptionnelles, les quantités $h$, $l$, $p$, $q$; $h'$, $l'$, ... reprendront une infinité de fois, sinon les valeurs initiales, du moins des valeurs aussi voisines que l'on veut de ces valeurs initiales. Et, d'après les équations (5), il en est de même de $e$, $\varphi$, $\theta$, $\varpi$; $e'$, ....

» Donc, en ne considérant que des planètes dont les masses sont du même ordre, il y a stabilité au sens de Poisson pour les variations séculaires de leurs excentricités et de leurs inclinaisons.

» Les divers modes de développement généralement employés pour les inégalités séculaires présentent, comme M. Poincaré l'a montré dans ces dernières années, de graves inconvénients. J'ai cherché à développer les inégalités séculaires des grosses planètes suivant les puissances croissantes des valeurs initiales.

» J'ai trouvé que, pour avoir des séries convergentes pour un temps suffisamment long, il fallait ne considérer que des groupes de deux planètes, et que, dans ce cas, ces développements étaient possibles pour les inégalités séculaires de Vénus et de la Terre, provenant de leurs actions mutuelles, de même que pour deux quelconques des quatre planètes : Jupiter, Saturne, Uranus, Neptune, et aussi pour une quelconque de ces planètes avec une autre du groupe suivant : Mercure, Vénus, la Terre et Mars.

» Enfin on peut encore développer de cette façon les inégalités séculaires produites par Jupiter sur les petites planètes, à partir de la 4$^e$.

» Dans ces développements, les coefficients des diverses puissances des valeurs initiales sont des fonctions du temps faciles à déterminer à cause de la forme simple des termes du premier degré de $R_1$. Et l'on voit sans peine que ces fonctions du temps ne contiennent que des termes périodiques. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations différentielles linéaires.* Note de M. **André Markoff**, présentée par M. Hermite.

» Les coefficients

$$X_0, \quad X_1, \quad \ldots, \quad X_n$$

de l'équation différentielle

$$X_0 \frac{d^n y}{dx^n} + X_1 \frac{d^{n-1} y}{dx^{n-1}} + \ldots + X_n y = 0$$

étant des fonctions entières de $x$, on sait la méthode sûre pour trouver toutes les fonctions rationnelles $y$ de $x$ satisfaisant à cette équation ou démontrer que $y$ ne peut être une fonction rationnelle de $x$. Cette méthode est fondée sur la décomposition de $y$, qu'on suppose une fonction rationnelle de $x$ en fractions simples. Mais je ne sais si quelqu'un avait déjà remarqué qu'au moyen de la même méthode on peut trouver toutes les fonctions $y$ de $x$ satisfaisant à l'équation précédente, dont les dérivées loga-

rithmiques $\frac{dy}{y\,dx}$ sont les fonctions rationnelles de $x$ ou démontrer que $\frac{dy}{y\,dx}$ ne peut être une fonction rationnelle de $x$.

» En supposant $\frac{dy}{y\,dx}$ décomposé en fractions simples en déterminant les différents membres de cette décomposition, on trouvera un nombre fini des fonctions rationnelles

$$\mathfrak{P}_1, \quad \mathfrak{P}_2, \quad \ldots, \quad \mathfrak{P}_m$$

de $x$, telles que l'une des différences

$$\frac{dy}{y\,dx} - \mathfrak{P}_1, \quad \frac{dy}{y\,dx} - \mathfrak{P}_2, \quad \ldots, \quad \frac{dy}{y\,dx} - \mathfrak{P}_m$$

doit être la dérivée logarithmique $\frac{du}{u\,dx}$ d'une fonction entière inconnue $u$ de $x$. Cela étant la question posée se réduit à la détermination d'une fonction entière $u$ satisfaisant à l'équation différentielle linéaire facile à trouver.

» Les exemples suivants servent à expliquer la chose

$$(1) \qquad \frac{d^2y}{dx^2} = (4x^2 - 12x - 1)y.$$

Posant $\frac{dy}{y\,dx} = z$, on trouve

$$\frac{dz}{dx} + z^2 = 4x^2 - 12x - 1$$

et ensuite

$$z = -2x + 3 + \frac{1}{x - c_1} + \frac{1}{x - c_2} + \ldots = -2x + 3 + \frac{du}{u\,dx}.$$

La fonction $u$ satisfait à l'équation

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2(3 - 2x)\frac{du}{dx} + 8u = 0$$

et doit être entière si $z$ est une fonction rationnelle de $x$.

» Cela étant, il est facile de trouver

$$u = x^2 - 3x + 2 = (x-1)(x-2),$$

$$z = -2x + 3 + \frac{1}{x-1} + \frac{1}{x-2}, \qquad y = e^{-x^2+3x}(x-1)(x-2),$$

$$(2) \qquad x^2\frac{d^2y}{dx^2} = (x^4 + \tfrac{35}{4})y.$$

Posant $\frac{dy}{y\,dx} = z$, on trouve

$$x^2(z' + z^2) = x^4 + \tfrac{35}{4},$$

$$z = x + \frac{\alpha}{x} + \frac{du}{u\,dx}, \qquad \alpha^2 - \alpha = \tfrac{35}{4}, \qquad \alpha = +\tfrac{7}{2} \quad \text{ou} \quad -\tfrac{5}{2},$$

$$x\frac{d^2u}{dx^2} + 2(x^2 + \alpha)\frac{du}{dx} + (2\alpha + 1)xu = 0.$$

» Dans le cas $\alpha = \frac{7}{2}$, la fonction $u$ ne peut être entière, et, dans le cas $\alpha = -\frac{5}{2}$, on obtient

$$u = x^2 - 2,$$

$$z = x - \frac{5}{2x} + \frac{2x}{x^2 - 2}, \qquad y = e^{\frac{x^2}{2}} x^{-\frac{5}{2}}(x^2 - 2),$$

(3) $$\frac{d^3y}{dx^3} = (-x^3 + ax + b)y.$$

» En supposant que $z = \frac{dy}{y\,dx}$ satisfaisant à l'équation

$$z'' + 3zz' + z^3 = -x^3 + ax + b$$

est une fonction rationnelle de $x$, on trouve

$$z = -x + \frac{1}{x - c_1} + \frac{1}{x - c_2} + \ldots + \frac{1}{x - c_k} + \frac{2}{x - d_1} + \ldots + \frac{2}{x - d_l}$$
$$= -x + \frac{du}{u\,dx},$$

où

$$u = (x - c_1)(x - c_2)\ldots(x - c_k)(x - d_1)^2\ldots(x - d_k)^2$$

est une fonction entière de $x$ et satisfait à l'équation

$$\frac{d^3u}{dx^3} - 3x\frac{d^2u}{dx^2} + 3(x^2 - 1)\frac{du}{dx} + [(3 - a)x - b]u = 0.$$

De là résulte que $z$ ne peut être une fonction rationnelle de $x$ que pour les valeurs entières et positives de $\frac{a}{3}$.

» Or il ne suffit pas de cette condition.

» Soit $a = 9$.

» Alors on doit poser

$$u = x^2 + px + q,$$

et l'on trouvera

$$q = 1, \qquad p = -\frac{b}{3}, \qquad b = \pm 3\sqrt{6}.$$

» De cette manière, on parvient à l'équation

$$z'' + 3zz' + z^3 = -x^3 + 9x \pm \sqrt{6},$$

qui admet la solution suivante :

$$z = -x + \frac{2x \mp \sqrt{6}}{x^2 \mp x\sqrt{6} + 1}. \text{ »}$$

ÉLECTRICITÉ. — *Sur le pouvoir diélectrique*. Note de M. **Julien Lefebvre**, présentée par M. Lippmann.

« Je me suis proposé d'examiner comment le champ électrique dû à un seul point électrisé se trouve modifié par l'interposition, devant ce point, d'une lame isolante à faces parallèles. Je me suis servi d'une balance de Coulomb, carrée et de grandes dimensions, revêtue, à l'intérieur, d'une couche métallique en communication avec le sol. Sur la face antérieure, est ménagée, pour les observations, une longue fenêtre, fermée par une glace à faces parallèles. La boule qui d'ordinaire est fixe peut ici se mouvoir et décrire une droite horizontale, parallèle à cette fenêtre et passant par la position d'équilibre de la boule mobile. Celle-ci est portée par une aiguille, longue de $45^{cm}$, que soutient un bifilaire, ayant environ $75^{cm}$ de longueur; lorsque le bifilaire est sans torsion, cette aiguille est perpendiculaire à la fenêtre; elle porte un petit miroir plan, qui permet de vérifier, par la méthode de Poggendorff, si cette condition est bien remplie. La balance renferme encore un compensateur formé de deux boules, ou d'une boule et d'un plateau, disposés de part et d'autre des deux boules principales et destinés à annuler l'action des parois de la cage sur l'aiguille mobile. Les quatre pièces peuvent communiquer avec l'un des pôles d'une bobine de Ruhmkorff, dont l'autre pôle est à la terre.

» L'aiguille mobile étant au zéro, c'est-à-dire perpendiculaire à la fenêtre, sans torsion du bifilaire, j'interpose, entre cette aiguille et la boule fixe, un diélectrique à faces parallèles, placé perpendiculairement à la droite qui joint les centres des deux boules. Je charge l'aiguille mobile et le compensateur, mais non la boule fixe, et je dispose les deux pièces de celui-ci de façon à maintenir l'aiguille au zéro. Le champ produit sur la boule mobile, par les charges des parois, du compensateur et de cette boule elle-même, se trouve ainsi annulé.

» Je charge alors la boule fixe, que j'amène successivement à différentes distances de la boule mobile. Dans chaque position, j'équilibre la répulsion et je ramène l'aiguille au zéro en tordant le bifilaire. La distance des deux boules est mesurée au moyen d'un cathétomètre, placé horizontalement devant la fenêtre.

» Je fais ensuite une série d'expériences identiques, mais sans lame isolante. Les torsions observées dans les deux séries subissent deux corrections. La première, relative à l'influence réciproque des deux boules, a été calculée par la méthode des images électriques : elle se réduit à augmenter la distance des centres, d'une quantité sensiblement constante dans les limites des expériences. La seconde est relative à la torsion du bifilaire.

» Les expériences ainsi corrigées, je construis des courbes ayant pour abscisses les distances des boules, pour ordonnées les torsions. En examinant ces courbes, on voit que l'introduction du diélectrique augmente l'action de la boule fixe, comme si cette boule était rapprochée d'une distance

$$\delta = e\left(1 - \frac{1}{k}\right),$$

qui ne dépend que de l'épaisseur $e$ de la lame et de sa constante diélectrique $k$. Le diélectrique équivaut donc à une épaisseur d'air $\frac{e}{k}$, et, en mesurant $\delta$ sur les courbes, j'ai pu obtenir la constante diélectrique des substances employées.

» Je me suis servi de lames de soufre, de paraffine blanche et brune, d'ébonite et de glace de Saint-Gobain, puis d'une cuve contenant successivement du pétrole, de l'essence de térébenthine et du sulfure de carbone.

| Diélectrique. | $e$. | $\delta$. | $k$. | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|
| | cm | | | |
| Soufre en fleur .................. | 2,87 | 1,825 | 2,7 | 2,6 |
| » en canons n° 1 ............ | 4,50 | 3 | 3 | |
| » » n° 2 ............ | 2,96 | 1,65 | 2,3 | |
| » (fondu depuis six mois) n° 1. | 2,46 | 1,8 | 3,7 | 3,9 |
| » » n° 2. | 1,98 | 1,5 | 4,1 | |
| Glace de Saint-Gobain n° 1 ........ | 1,73 | 1,2 | 3,3 | 3,45 |
| | | 1,25 | 3,6 | |
| » n° 2 ........ | 2,50 | 1,5 | 2,5 | 2,4 |
| | | 1,4 | 2,3 | |

| Diélectrique. | e. | δ. | k. | Moyenne. |
|---|---|---|---|---|
| Ébonite n° 1 | 2,72 | 1,5 | 2,2 | 2,3 |
| » n° 2 | 2,12 | 1,25 | 2,4 | |
| | | 1,275 | 2,5 | |
| Paraffine brune n° 1 | 3,54 | 1,7 | 1,9 | 2,1 |
| » » n° 2 | 2,27 | 1,3 | 2,3 | |
| » blanche n° 1 | 3,02 | 1,5 | 2 | 2 |
| » » n° 2 | 3,90 | 2,15 | 2,2 | |
| » » n° 3 | 3,06 | 1,4 | 2,8 | |
| Pétrole | 3 | 1,4 | 1,9 | |
| Sulfure de carbone | 3 | 1,225 | 1,7 | |
| Essence de térébenthine | 3 | 1,05 | 1,5 | |

» Dans la plupart des cas, mes résultats sont suffisamment d'accord avec ceux de M. Gordon; j'ai constaté aussi que la constante diélectrique augmente avec le temps, pour le soufre.

» Si l'on a un seul point électrisé, de masse $m$, devant lequel on place une lame isolante d'épaisseur $e$, il résulte de ce qui précède que le potentiel de l'autre côté de cette lame, à une distance $d$ du point électrisé et sur la perpendiculaire abaissée de ce point sur le diélectrique, est représenté par

$$V = \frac{m}{d - e\frac{k-1}{k}} = \frac{m}{d}\,\frac{1}{1 - \frac{e}{d}\,\frac{k-1}{k}}$$

ou

$$V = \frac{m}{d}\left[1 + \frac{e}{d}\,\frac{k-1}{k} + \frac{e^2}{d^2}\left(\frac{k-1}{k}\right)^2 + \dots\right].$$

» J'ai calculé, d'autre part, la valeur de ce même potentiel dans la théorie de Sir W. Thomson, sous forme d'un développement en série. La forme du développement présente avec le précédent plusieurs différences importantes :

» 1° Les termes successifs de ce potentiel contiennent les puissances successives de $\frac{k-1}{k+1}$ et non de $\frac{k-1}{k}$;

» 2° Ils dépendent, non seulement de la distance $d$, mais encore de la distance du diélectrique au point électrisé, ce que l'expérience ne confirme pas;

» 3° Le terme le plus important de cette série, celui en $\frac{k-1}{k+1}$, est nul, quelle que soit la valeur de $d$.

» Par suite de ces différences, la théorie de Thomson ne me paraît pas être d'accord avec l'expérience, dans le cas que j'ai examiné.

» J'ai aussi étudié expérimentalement le cas où l'on interpose, devant le point électrisé, une lentille plan-convexe ou plan-concave. Les résultats sont *à peu près* les mêmes qu'avec une lame plane. »

OPTIQUE. — *Sur une application de la photographie au polarimètre à pénombre.* Note de MM. **Chauvin** et **Charles Fabre**, présentée par M. Mascart.

« A la suite de recherches effectuées par l'un de nous, suivant la méthode du polarimètre à pénombre, nous avons été amenés à substituer la photographie à la visée directe, très fatigante au bout d'un certain temps.

» Dans cet ordre d'idées, et pour comparer les deux manières d'opérer, la lumière jaune monochromatique s'imposait. On sait fabriquer aujourd'hui des plaques isochromatiques sensibles au jaune; mais la méthode du polarimètre à pénombre, qui compare deux demi-plages d'intensités différentes, avec passage par l'égalité, exige des conditions particulières de sensibilité photographique pour conduire à une précision suffisante.

» Les premiers essais tentés avec la flamme d'une lampe à alcool salé ne nous ont donné que de mauvais résultats. Nous avons dû utiliser la flamme du chalumeau à gaz oxhydrique projeté sur du sel fondu. Les expériences ont été faites avec le polarimètre de M. Laurent, modifié en quelques points. L'éclaireur est constitué par un système convergent destiné à amener l'image de la flamme sur le petit diaphragme qui précède le polariseur. La rotation de ce dernier est mesurée au moyen d'un index mobile sur un cercle divisé, ce qui permet de connaître, pour chacune de ses positions, l'angle qu'il fait avec l'axe de la lame demi-onde fixée en avant. La lunette de Galilée est supprimée à l'analyseur.

» L'appareil photographique est placé en avant du polarimètre. Il est mobile entre deux rails, afin de pouvoir être déplacé à volonté et ramené toujours dans la même position.

» Cet appareil se compose d'une chambre noire à soufflet, dont le cadre postérieur est mobile sur un chariot à crémaillère; ce cadre sert de support à un châssis dit *négatif*, que nous avons fait construire d'après le principe bien connu du châssis à multiplication des photographes. En adoptant ce dispositif, nous pouvons produire jusqu'à quatre-vingts images succes-

sives du disque lumineux du polarimètre, sur une plaque de format quart ($9^{cm}$ sur $12^{cm}$). L'image de ce disque, mesurant environ $6^{cm}$, est d'ailleurs obtenue à l'aide d'un objectif photographique : les meilleurs résultats ont été donnés par un objectif 2B de Dallmeyer (distance focale principale $0^{m},216$). Les aberrations sphériques et chromatiques de cet objectif sont remarquablement corrigées suivant l'axe. Un manchon conique de velours noir relie le polarimètre à l'objectif.

» Dans ces recherches, il est indispensable de donner aussi exactement que possible la même durée de pose aux images successives qui constituent une détermination du zéro. Nous sommes parvenus facilement à ce résultat, en plaçant un obturateur dit *chronométrique* entre la source lumineuse et le système de lentilles qui constitue l'éclaireur ou condensateur : l'obturateur employé est construit par Gilonna; nous avons déterminé en temps la valeur moyenne d'une division du cadran de cet obturateur. L'erreur que l'on peut commettre dans l'estimation du temps de pose est inférieure à $0^{s},25$; elle est négligeable pour les durées de pose que nous avons adoptées.

» Les surfaces sensibles employées ont d'abord été les plaques au gélatinobromure que l'on trouve dans le commerce. Quelques heures avant leur emploi, nous les recouvrons d'une couche de solution d'érythrosine et nitrate d'argent, préparée suivant les indications de Vogel : cette opération s'effectue très simplement à l'aide d'un pulvérisateur qui projette le liquide sur la plaque; le séchage s'effectue rapidement dans l'obscurité. Ce léger surcroît de travail peut être évité, en se servant des plaques sensibles au jaune préparées par la maison Lumière, de Lyon : ce sont les plaques auxquelles nous donnons la préférence. Le développement de l'image s'effectue à l'aide du révélateur à l'iconogène et à la potasse caustique; on peut d'ailleurs employer tout révélateur qui, dans la pratique, permet de reproduire les demi-teintes les plus délicates d'un sujet à photographier.

» La détermination d'un zéro consiste à photographier le disque du polarimètre pour une série de positions successives de l'analyseur au voisinage de ce zéro, déterminé approximativement. Les résultats dépendent essentiellement de deux quantités dont on doit chercher les valeurs les plus favorables : l'angle du polariseur et de la lame demi-onde, et le temps de pose. On effectue donc une série de déterminations du zéro avec des temps de pose variables, et pour chaque valeur de l'angle du polariseur et de la lame demi-onde. L'expérience montre les conditions les plus

avantageuses pour la sensibilité avec une surface sensible déterminée.

» Nous avons trouvé d'abord qu'une combinaison qui donne de bons résultats est un angle de 14° au polariseur et une durée de pose de 30 secondes. La sensibilité correspondante est environ 2′ ou 3′, c'est-à-dire à peu près celle de l'œil. Partant de là, nous avons cherché s'il était possible de réduire le temps de pose en faisant varier l'angle $\alpha$ du polariseur et de la lame demi-onde. La quantité de lumière qui, dans la position du zéro, arrive sur la plaque photographique, est proportionnelle à $\sin^2\alpha$. On a réduit le temps de pose dans un rapport inverse, ce qui a donné les combinaisons suivantes : 14°, 30 secondes; 16°, 23 secondes; 18°, 18 secondes; 20°, 15 secondes; 22°, 12 secondes; 24°, 10 secondes. L'expérience montre que les sensibilités restent sensiblement concordantes.

» On voit qu'on peut arriver à un temps de pose très réduit, 10 secondes pour un angle de 24°, qui ne donnerait à l'œil qu'une sensibilité très insuffisante.

» Quelques difficultés subsistent encore. La source lumineuse, très suffisamment constante dans le cours d'une expérience, n'est cependant pas toujours identique à elle-même. Les plaques présentent parfois quelques différences de sensibilité. Nous espérons lever ces quelques difficultés pour opérer avec certitude dans des conditions aussi identiques que possible. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de la lumière sur le peroxyde de ruthénium.* Note de M. **A. Joly**, présentée par M. Troost.

« Le peroxyde de ruthénium $RuO^4$, improprement appelé *acide hyperruthénique,* se conserve sans altération en tube scellé, pourvu qu'il ait été parfaitement desséché; la moindre trace d'eau ne tarde pas à le décomposer, à la température ordinaire, en un oxyde intermédiaire $Ru^2O^5$, Aq avec perte d'oxygène, comme nous l'avons montré antérieurement, H. Debray et moi (*Comptes rendus,* t. CVI, p. 329). Nous avions constaté cependant que les parois des tubes à acide hyperruthénique, lorsqu'ils n'étaient pas maintenus à l'obscurité complète, prenaient une teinte mordorée et un éclat métallique que nous attribuions à une légère attaque du verre.

» J'ai pu m'assurer, en exposant soit à la lumière diffuse, soit à la lumière solaire directe, des tubes conservés depuis trois ans dans l'obscurité la plus complète, et qui étaient demeurés sans altération, que la lumière seule

joue un rôle dans le phénomène. Lentement à la lumière diffuse, très rapidement à la lumière solaire directe, les parois des tubes se recouvrent d'un léger voile, d'un brun clair; les cristaux, lorsqu'on les déplace d'un point à l'autre du tube, par sublimation, laissent une trace brune dont les contours sont ceux du cristal primitif. Lorsque, par une exposition prolongée à la lumière solaire, le dépôt solide s'est accru, le verre a pris l'éclat métallique et ne laisse plus passer qu'une lumière rouge très atténuée. Derrière cet abri, les cristaux et les vapeurs du peroxyde ne subissent plus d'altération.

» Quelle est la nature du produit formé? La nécessité où l'on se trouve de maintenir le peroxyde pendant un temps suffisamment long à la lumière solaire directe, et dans des vases de verre dont les parois présentent une large surface, pour que la décomposition soit complète, la minceur de la couche déposée, enlèvent aux déterminations numériques toute précision. En comparant les propriétés du résidu à celles des autres composés oxygénés du ruthénium que nous avons décrits, H. Debray et moi, je suis conduit à admettre que le produit de réduction du peroxyde est le *trioxyde* $RuO^3$.

» Si l'on mouille, en effet, les parois du verre avec une goutte de potasse concentrée, on dissout immédiatement l'oxyde, et le liquide prend la couleur jaune du ruthénate de potassium. Quel que soit l'état de concentration de l'alcali, on n'observe jamais la coloration vert sombre d'un heptaruthénate; ce ne peut être, par conséquent, l'oxyde $Ru^2O^7$. Aucun des composés oxygénés $Ru^2O^5$ ou $RuO^2$ ne se dissout d'ailleurs dans la potasse à la température ordinaire.

» Au contact de l'eau, la couche mince du nouvel oxyde se contracte, noircit et se sépare du verre. Les propriétés de la matière noire ainsi obtenue sont alors celles du pentoxyde hydraté $Ru^2O^5$, Aq.

» Enfin, l'acide chlorhydrique concentré et froid donne immédiatement une liqueur brune de sesquichlorure avec dégagement de chlore.

» Jusqu'à ce que j'aie réussi à surmonter les nombreuses difficultés que j'ai rencontrées pour faire une étude précise de l'action exercée par la lumière sur le peroxyde de ruthénium, j'admettrai donc que le produit de réduction de celui-ci est l'oxyde $RuO^3$. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques combinaisons salines des composés oxygénés du ruthénium inférieurs aux acides ruthénique et heptaruthénique.* Note de M. **A. Joly**, présentée par M. Troost.

« Dans un travail très étendu sur les composés oxygénés du ruthénium, auquel mon regretté maître H. Debray avait bien voulu m'associer, nous

avons mis en évidence, par l'étude des ruthénates et heptaruthénates alcalins et alcalino-terreux et par l'exposé des circonstances physiques dans lesquelles ces sels se transforment, l'analogie étroite qui existe entre le ruthénium et le manganèse et qui fait du ruthénate de potasse un nouveau *caméléon minéral*.

» En étudiant l'action de la chaleur sur l'heptaruthénate de potassium, nous disions alors (*Comptes rendus*, t. CVI, p. 1496) : « Chauffé à 440°, » dans le vide, l'heptaruthénate de potasse subit une décomposition » brusque ; il laisse dégager un volume d'oxygène (7,73 pour 100) cor» respondant à 2 équivalents d'oxygène et se transforme ainsi, soit en un » mélange de ruthénate et de bioxyde de ruthénium

$$KO, Ru^2O^7 = KO, RuO^3 + RuO^2 + O^2,$$

» soit en une *combinaison d'un oxyde inférieur avec la potasse*. »

« Dès cette époque, nous avions observé, en effet, que, en reprenant par l'eau, celle-ci dissolvait du ruthénate de potasse et laissait, suivant le temps pendant lequel les produits de la réaction étaient maintenus à 440°, du bioxyde insoluble dans l'eau et les acides, soit un sel d'aspect cristallin renfermant de l'alcali. »

« En reprenant ces expériences, j'ai constaté en effet que, en maintenant pendant un temps suffisamment long à la température de 440°, les produits de la décomposition brusque de l'heptaruthénate, c'est-à-dire le bioxyde et le ruthénate, ceux-ci réagissaient pour donner un composé noir, cristallin, bien distinct du bioxyde. Sa composition est celle d'un sel acide

$$KO, 6Ru^2O^5.$$

» L'eau a enlevé au mélange de la potasse et du ruthénate de potasse.

» Chauffé à 440°, l'heptaruthénate de sodium $NaO, Ru^2O^7 + 2HO$ perd brusquement de l'oxygène et de l'eau ; en reprenant par l'eau, on dissout du ruthénate orangé et de l'alcali, et il reste une poudre noire, cristalline, dont la composition est très voisine de

$$NaO, 3Ru^2O^5.$$

» Le ruthénate de baryum $BaO, RuO^3$ se comporte différemment à 440° ; il y a perte d'oxygène et l'analyse du résidu, comparée à la perte en oxygène, donne un ruthénite

$$BaO, RuO^2,$$

qu'il est impossible, étant données ses réactions, de considérer comme un simple mélange de baryte et de bioxyde.

» Sans insister aujourd'hui sur des réactions analogues aux précédentes

et qui, suivant le mode opératoire, peuvent conduire à des combinaisons différentes, je me contenterai de faire remarquer que l'analogie avec les composés inférieurs du manganèse, composés qui ont été si soigneusement étudiés par M. Rousseau, se poursuit; non seulement le bioxyde, mais encore l'oxyde intermédiaire $Ru^2O^5$ ou $RuO^3$, $RuO^2$ peuvent jouer vis-à-vis des alcalis le rôle de base. Je rappellerai encore qu'en étudiant l'action de la chaleur sur l'osmiamate de potasse (*Comptes rendus*, t. CXII, p. 1442), j'ai obtenu un sel $KO, Os^2O^5$, correspondant à un composé oxygéné de l'osmium non encore signalé, et un bioxyde d'osmium cristallisé. C'est en poursuivant l'étude des sels de bioxyde et du pentoxyde d'osmium que j'ai été ramené à l'étude des ruthénites et que j'ai été conduit à reprendre nos anciennes recherches et à les développer. »

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les sels iodoazotés et bromoazotés du platine* [1]. Note de M. **M. Vèzes**, présentée par M. Troost.

« I. J'ai décrit antérieurement (*Comptes rendus*, t. CX, p. 757, et t. CXII, p. 616) plusieurs sels chloroazotés et bromoazotés du platine, de composition intermédiaire entre le platonitrite $Pt.4AzO^2.K^2$ et le sel haloïde saturé $PtX^4.K^2X^2$ ($X = Cl, Br$), et montré que ces composés, peu stables en solutions chaudes, ont une tendance commune à perdre tout l'azote qu'ils renferment pour fournir l'haloïde saturé correspondant. L'étude des composés iodoazotés conduit à une conclusion inverse : en solutions chaudes, l'iode est déplacé dans ces corps par les produits nitreux, de sorte que le terme le plus stable de la série iodée est le platonitrite et non pas l'iodoplatinate.

» Si, en effet, on traite l'iodoplatinate de potassium par le bioxyde d'azote ou les vapeurs nitreuses, on constate un abondant dépôt d'iode, et la liqueur concentrée laisse déposer du platonitrite de potassium. On arrive au même résultat en dissolvant l'iodure platinique dans une solution d'azotite de potassium.

» D'autre part, si l'on cherche à faire agir sur le platonitrite de potassium l'iode, soit gazeux, soit dissous dans l'acide iodhydrique ou dans une solution d'iodure de potassium, on ne constate aucune réaction, et la liqueur concentrée fournit un dépôt d'iode avec une cristallisation de platonitrite.

---

[1] Travail fait au laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure.

» Mais il est possible de fixer l'iode sur le platonitrite en l'employant à l'état de solution alcoolique : la liqueur, légèrement chauffée, passe du brun au jaune d'or avec dégagement d'aldéhyde, et elle contient alors un sel jaune très soluble, cristallisant en gros prismes brillants, le platoiodonitrite de potassium $Pt.2AzO^2.K^2.I^2 + 2H^2O$ (Nilson, *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. XXI, p. 178). Ce composé est stable, même en solution chaude; mais si l'on fait agir sur lui, soit l'azotite de potassium, soit les vapeurs nitreuses, l'iode est mis en liberté, et l'on retombe sur le platonitrite. Il ne m'a donc pas été possible jusqu'ici d'obtenir avec l'iode un composé de la forme $Pt.4AzO^2.K^2.X^2$, analogue au platichloronitrite et au platibromonitrite que j'ai précédemment décrits.

» II. Au contraire, l'action sur le platoiodonitrite d'un excès d'iode en solution alcoolique donne, suivant la façon dont on conduit l'expérience, deux sels nouveaux.

» Si l'on ajoute à la solution chaude et concentrée de platonitrite un excès de la solution d'iode, et que l'on concentre à une douce chaleur, sans trop prolonger l'opération, on obtient, par refroidissement, un dépôt de petits cristaux noirs, brillants, à reflets bruns, peu solubles dans l'eau, à laquelle ils communiquent une teinte brun rouge très foncée. Cette matière reste inaltérée à 100°. Chauffée dans un courant d'hydrogène, elle donne de l'eau, un sublimé blanc d'iodure d'ammonium, de l'acide iodhydrique et de l'iode, en laissant un résidu de platine et d'iodure de potassium. L'analyse montre qu'elle renferme, pour un atome de platine, deux atomes de potassium, un d'azote et cinq d'iode. On doit donc lui attribuer la formule

$$Pt.I^3.AzO.K^2I^2;$$

c'est l'*iodoplatinate nitrosé de potassium*.

» Si l'on concentre longtemps à chaud, sans cependant la porter à l'ébullition, la liqueur brune obtenue en ajoutant à la solution de platoiodonitrite une solution alcoolique d'iode, on obtient par refroidissement un second sel noir, à reflets verdâtres, en petits cristaux très nets. Ce sel est, comme le précédent, peu soluble dans l'eau, qu'il colore en brun foncé. Il ne perd pas d'eau à 100°. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il donne de l'eau, un sublimé blanc abondant, de l'acide iodhydrique et de l'iode, en laissant un résidu de platine et d'iodure de potassium. L'analyse montre qu'il renferme, pour un atome de platine, deux atomes de potassium,

deux d'azote et quatre d'iode. On est donc conduit à lui assigner la formule

$$Pt.I^4.2AzO^2.K^2$$

et le nom de *platitétraiodonitrite de potassium*.

» Enfin, si l'on soumet à une ébullition prolongée le mélange qui a donné naissance à ces deux sels, l'excès d'iode est éliminé, la liqueur brune revient au jaune d'or, et laisse déposer par refroidissement, si sa concentration est suffisante, du platoiodonitrite de potassium.

» III. En faisant agir progressivement l'eau de brome sur une solution de platoiodonitrite de potassium, jusqu'à ce qu'il cesse de se déposer de l'iode, on obtient une liqueur brune, qui, fortement concentrée par évaporation dans le vide sec, donne de très beaux cristaux tabulaires jaune clair.

» D'autre part, si, par analogie avec la préparation du platoiodonitrite, on fait digérer vers 80° avec de l'alcool une solution de platibromonitrite de potassium $Pt.4AzO^2.K^2.Br^2$, on observe un dégagement abondant de gaz parmi lesquels on peut reconnaître l'aldéhyde à son odeur, et la liqueur, fortement concentrée dans le vide, laisse déposer de beaux cristaux jaunes, dont l'étude cristallographique permet de constater l'identité avec les précédents.

» On est ainsi conduit à penser que le corps nouveau obtenu dans ces réactions est l'analogue bromé du platoiodonitrite, c'est-à-dire le *platobromonitrite de potassium*. L'analyse confirme ces prévisions et montre que ce corps correspond, en effet, à la formule

$$Pt.2AzO^2.K^2.Br^2 + H^2O.$$

Chauffé à 100°, il se déshydrate en passant au jaune vif. A plus haute température, il noircit en dégageant des vapeurs nitreuses et laissant un résidu qui correspond à la formule $Pt + 2KBr$. Par réduction dans l'hydrogène, il fournit le même résidu, sans formation d'aucun sublimé ni dégagement de brome ou d'acide bromhydrique. Il est très soluble dans l'eau, et sa solution est plus stable que celle des autres sels bromoazotés précédemment décrits. »

CHIMIE. — *De la coloration des solutions de cobalt, et de l'état des sels dans les solutions*. Note de M. A. **Étard**, présentée par M. Henri Moissan.

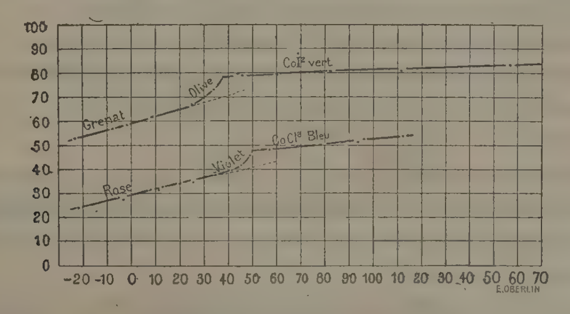
« On a beaucoup discuté sur l'état des sels dans les solutions : les changements de coloration que présentent, en particulier, les dérivés cobaltiques dissous, ont été invoqués très souvent pour appuyer des théories diverses, de sorte que la question reste pendante. Il est remarquable, alors qu'il s'agit d'un point relatif aux solutions, qu'on n'ait pas encore déterminé avec soin la ligne de solubilité des sels dont la coloration était en cause. L'étude simultanée de cette ligne et des variations de couleur peut seule donner des résultats probants. L'iodure de cobalt, en solution, peut être coloré de trois façons distinctes : le rouge, le vert et le bleu. Voici maintenant la teneur de ses solutions calculées en iodure anhydre :

| — 22°. | — 8°. | — 2°. | + 9°. | 14°. | 25°. | 34°. | 46°. | 60°. | 82°. | 111°. | 156°. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 52,4 | 56,7 | 58,7 | 61,4 | 61,6 | 66,4 | 73,0 | 79,0 | 79,2 | 80,7 | 80,9 | 83,1 |

» Le chlorure de cobalt est connu à l'état de solutions roses et bleues dont voici les concentrations :

| — 22°. | — 4°. | + 7°. | 11°. | 12°. | 25°. | 34°. | 41°. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 24,7 | 28,0 | 31,2 | 31,3 | 32,5 | 34,4 | 37,5 | 39,8 |
| 45°. | 49°. | 56°. | 78°. | 94°. | 96°. | 112°. | |
| 41,7 | 46,7 | 48,4 | 48,8 | 50,5 | 51,2 | 52,3 | |

» Ces nombres, exprimés graphiquement, vont permettre d'expliquer aisément les colorations observées et de déterminer, avec un grand degré




de probabilité, ce qui se passe dans la solution lorsque la teinte et la ligne de solubilité se modifient en même temps.

» L'iodure de cobalt grenat cristallisé, $CoI^2.6H^2O$, donne, entre — 22° et + 20° environ, une solution d'un rouge sombre. A partir de 20°, la liqueur brunit de plus en plus et devient olivâtre en se teintant progressivement de vert. A 35° déjà et encore à 320°, la solution est d'un vert de chrome foncé. Dans le cas de $CoI^2$, on peut isoler, par cristallisation, des solutions vertes très concentrées à chaud, un sel en lames vertes. Ce sel a pour formule $CoI^2.4H^2O$, d'après mes analyses, qui ont donné

$$H^2O = 20,3; \quad 20,1 \text{ pour } 100.$$

Ces valeurs un peu fortes, la théorie exigeant 18,7, s'expliquent aisément par l'extrême déliquescence de la matière. $CoI^2.2H^2O$ n'exigerait que 10,3 pour 100 $H^2O$.

» L'iodure rouge, entre — 22° et + 20°, se dissout selon une droite et sa solution est rouge; mais, à partir de + 20°, l'accroissement de la température apporte une modification lente dans l'équilibre existant, une portion croissante de sel se convertit en $CoI^2.4H^2O$ vert, et la solution se teinte de vert, elle devient olivâtre. Le nouveau sel, plus soluble, qui se forme se superpose au sel rouge précédent; il se produit une accélération de la solubilité et une *courbe* de raccordement, ainsi que je l'ai signalé depuis longtemps.

» Lorsque la température comporte une transformation complète, la solution passe au vert pur et il s'établit une droite de solubilité sans que la teinte correspondant à l'hydrate varie par la suite. Elle a été vue à 320°. Pourtant l'iodure $CoI^2.6H^2O$ rose devient rapidement anhydre dans le vide sec, à froid. S'il était possible d'expérimenter au delà de 320°, je pense que la solution verte deviendrait bleue, contenant alors un hydrate inférieur à $4H^2O$ et comparable à $CoCl^2.2H^2O$ bleu.

» Il m'a été possible d'observer une telle solution bleue d'iodure de cobalt, en versant un peu de ce sel dans une solution saturée de chlorure de magnésium, selon une méthode de déshydratation des solutions précédemment publiée.

» J'ai d'abord examiné l'iodure de cobalt parce qu'il permet d'isoler, à l'état cristallisé, une de ces combinaisons si mal connues dont la coloration est différente de celle des sels rouges ordinaires, mais le chlorure de cobalt se comporte de même.

» Entre — 22° et + 25°, l'hydrate $COCl^2.6H^2O$ se dissout selon une droite, la solution est rose pur. A partir de + 25°, la dissociation du sel commence, il se fait du sel bleu plus soluble. Celui-ci superpose optique-

ment sa teinte au rouge précédent pour donner le violet de plus en plus bleu que l'on observe; il superpose aussi son poids à celui de l'hydrate rose pour produire une sorte d'accélération et déterminer encore une courbe de raccordement. Enfin, à 50°, la solution, partie du rose et ayant traversé toutes les nuances du violet, devient d'un bleu pur et une *droite* de solubilité s'établit. L'hydrate bleu, qui est au moins un des facteurs les plus importants de la solution nouvelle, a été vu encore à 300° et, pour alimenter les solutions au-dessus de 50°, on doit employer de l'hydrate bleu $COCl^2.2H^2O$ qui, très probablement, donne sa couleur au liquide. Il ne peut y avoir d'acide libre ou de sel acide dans les milieux cobaltiques colorés, car toutes les variations de couleur peuvent être observées en présence d'un excès de carbonate de calcium ou de carbonate de cobalt précipité.

» M. Berthelot, s'appuyant sur ses recherches thermochimiques, admet (*Méc. chim.*, t. II, p. 161) que « plusieurs hydrates définis, les uns stables, » les autres dissociés, peuvent exister à la fois au sein d'une solution ». Les expériences qui précèdent me paraissent donner une nouvelle démonstration de cette manière de voir. On a objecté à la théorie de la dissociation continuelle des hydrates la perturbation graduelle qu'elle devrait apporter dans les lignes de solubilité, tandis que ce sont des points anguleux qu'on observe le plus fréquemment. La perturbation graduelle existe cependant, comme le montre la figure ci-dessus. En outre, les recherches que j'ai publiées relativement aux solutions mixtes montrent que deux sels existant simultanément en solution peuvent, alors même qu'ils s'entre-croisent selon des lignes flexueuses, donner pour leur somme une droite ininterrompue. Ils peuvent aussi fournir une ligne de raccordement courbe. Des états de dissociation continue des hydrates pourront, de même, s'accorder avec des droites ou des courbes de raccord, sans qu'on puisse, de la forme de ces lignes, tirer un argument contre la complexité des solutions. »

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *La soie nitrée.* Note de MM. **Léo Vignon** et **P. Sisley**.

« On sait que l'acide nitrique colore en jaune les matières albuminoïdes; nous avons étudié ce phénomène en ce qui concerne la soie.

» Voici les faits que nous avons constatés :

» I. La coloration jaune que l'acide nitrique détermine sur la soie

s'obtient dans les meilleures conditions, en immergeant et en lissant rapidement la soie, pendant une minute environ, dans un mélange d'eau et d'acide nitrique, de densité 1,133, chauffé à la température de 45° C. On observe immédiatement le développement, sur la soie, d'une coloration jaune franc intense. Après un lavage à l'eau, employée en grand excès, la soie conserve une teinte jaune très caractéristique, solide à l'air et à la lumière; la coloration se fonce très notablement par immersion de la soie dans des solutions alcalines, mais elle revient à son état primitif sous l'influence des liqueurs acides. Cette réaction a été utilisée à Lyon, à une certaine époque, pour la teinture de la soie en jaune (mandarinage, jaune à l'acide nitrique).

» II. L'acide nitrique pur, *exempt de produits nitreux*, ne colore pas la soie dans les conditions de température et de concentration relatées.

» III. L'acide nitrique pur, rendu nitreux par l'addition d'un peu de nitrite de sodium, colore fortement la soie en jaune. La coloration est d'autant plus intense, que la quantité de produits nitreux, la concentration et la température du bain sont plus élevées; elle augmente avec ces facteurs, jusqu'à un point qu'il est impossible de dépasser sans altérer profondément la fibre.

» IV. La nuance obtenue avec l'acide nitrique nitreux se fonce beaucoup par l'action des alcalis. Ceux-ci sont absorbés, car on retrouve dans les cendres de la soie, ainsi traitée et lavée à l'eau, une quantité notable des alcalis. La nuance obtenue varie avec l'alcali employé. La plus pâle est donnée par l'ammoniaque et la plus rouge par la baryte.

» La causticité de l'alcali est sans action sur la coloration; ainsi la potasse et le carbonate de potassium, la soude et son carbonate donnent les mêmes colorations.

» Les expériences précédentes montrent que la présence des produits nitreux est aussi indispensable que celle de l'acide nitrique pour obtenir la coloration jaune de la soie. Nous avons cherché à pousser plus avant l'étude du mécanisme de la réaction. Voici une deuxième série d'expériences :

» I. Si l'on traite la soie par l'acide nitreux ($HCl + AzO^2Na + Aq$), ce textile se colore en jaune pâle. La nuance obtenue ne présente aucune solidité : à l'air et à la lumière, elle se change rapidement en brun pâle. L'eau bouillante, l'alcool à l'ébullition la transforment en brun, sans dégagement d'azote. Les solutions alcalines donnent des colorations brun rougeâtre.

» II. La soie, traitée par l'acide nitreux, se colore très facilement en jaune stable au contact de l'acide nitrique pur. Il en est de même de la soie traitée dans une atmosphère d'acide carbonique par l'oxyde azotique ($AzO$) ou l'hypoazotide ($AzO^2$).

» III. La soie traitée par l'acide nitreux, puis oxydée par le permanganate de potassium et l'acide chlorhydrique, prend une coloration jaune stable, identique à celle que l'on obtient par l'acide nitrique nitreux. L'acide nitrique n'agit donc que comme agent oxydant dans la réaction.

» *En somme, la réaction qui donne à la soie la coloration jaune stable caractéristique exige la présence des corps suivants :* $AzO$, *ou* $AzO^2$, *ou* $AzO^2H$, *et le contact de l'acide nitrique* $AzO^3H$, *agissant comme oxydant.*

» IV. La soie traitée par l'acide nitrique nitreux se décolore lentement dans une solution acide bouillante et concentrée de chlorure stanneux ; le chlorure chromeux donne les mêmes résultats. Les réducteurs alcalins ne semblent pas avoir d'effet.

» V. Nous avons soumis à l'analyse élémentaire deux échantillons de soie blanche de Canton, préalablement décreusée au savon, lavée à l'eau distillée, à l'acide chlorhydrique étendu et finalement à l'eau distillée et à l'alcool. Cette soie, soumise à l'incinération, ne donnait presque pas de cendres ($0^{gr},001$ pour $4^{gr},400$).

» Un écheveau étant conservé comme type, l'autre a été traité par l'acide nitrique nitreux, dans les conditions spécifiées. Le poids absolu de l'échantillon traité a augmenté de 2 pour 100 $\left(\frac{4^{gr},730}{4^{gr},636}\right)$.

» Nous avons trouvé, pour les deux échantillons renfermant leur proportion normale d'eau de constitution, soit 10 pour 100 :

| | Soie type. | Soie traitée. |
|---|---|---|
| C pour 100.......... | 48,3 | 46,8 |
| H » .......... | 6,5 | 6,5 |
| Az » .......... | 19,2 | 21,6 |
| O par différence..... | 26,0 | 25,1 |

» La soie soumise à l'action de l'acide nitrique nitreux a donc fixé de l'azote, mais elle s'est appauvrie en oxygène et en carbone, même si l'on tient compte de l'augmentation de poids de 2 pour 100 qui a accompagné l'action de l'acide nitrique nitreux.

» Les conditions de la réaction, les analogies chimiques indiquent que l'azote fixé sur la soie l'a été d'abord à l'état de groupe nitrosé, $AzO$ se transformant, par oxydation, en groupe nitrique $AzO^2$. Mais on ne peut

admettre que ces groupes nitriques se soient substitués à l'hydrogène dans la soie. Les résultats analytiques indiquent, en effet, que les groupes $AzO^2$ ont remplacé des groupes oxycarbonés tels que COOH, avec formation d'acides carbonique ou oxalique.

» Ajoutons, pour terminer, que la laine se comporte comme la soie vis-à-vis de l'acide nitrique, et que nos résultats diffèrent notablement de ceux qu'a obtenus Mülder, en préparant son acide xanthoprotéique.

» La soie nitrée, soumise à la combustion, ne déflagre pas; elle charbonne, en donnant une odeur de corne brûlée. La calcination, pour l'obtention des cendres, est plus rapide que celle de la soie ordinaire.

» Vis-à-vis des dissolvants, elle se comporte à peu près comme la soie ordinaire, avec cette différence pourtant que, avec l'acide sulfurique concentré, elle se gonfle et donne une masse visqueuse comparable à l'albumine d'œuf. »

CHIRURGIE. — *Sur l'implantation de fragments volumineux d'os décalcifiés, pour combler les pertes de substance du squelette.* Note de M. **Le Dentu**, présentée par M. Verneuil.

« La greffe osseuse proprement dite, au moyen de fragments d'os vivant, est loin d'avoir réalisé les espérances que l'on avait fondé sur elle. La plupart du temps, ces fragments se résorbent peu à peu, ou bien sont éliminés comme corps étrangers, et, même lorsqu'ils paraissent avoir conservé toute leur vitalité, ils n'exercent sur les surfaces avec lesquelles ils sont fusionnés qu'une action de présence, n'aboutissant qu'à une lente réparation. Si on les emprunte à un animal, leur disparition est encore plus rapide que si on les prend sur le sujet opéré ou sur un autre sujet, et, dans ce dernier cas, on s'expose à greffer sur un organisme sain des os syphilitiques ou tuberculeux. Il n'est donc pas surprenant que l'on ait essayé de remplacer la greffe osseuse vivante par la greffe d'os décalcifié et aseptique.

» Les premières tentatives, dans cette voie nouvelle, ont été faites par Senn, de New-York. En 1889, ce chirurgien publiait les observations de dix malades chez lesquels il avait comblé des cavités osseuses avec des petits copeaux d'os décalcifié; cette façon de procéder lui avait donné de bons résultats. Au mois de mars 1891, paraissait un travail de Kümmel, de Hambourg, sur le même sujet. Le chirurgien allemand, enhardi par les succès de Senn, avait remplacé de petits os longs, comme les métacar-

piens et les métatarsiens, par des fragments d'os décalcifié de longueur égale.

» Allant plus loin encore, j'ai pensé que l'implantation de très volumineux fragments pourrait être suivie de résultats aussi favorables, dans les cas où il y aurait à combler des pertes de substance de grandes dimensions. Une résection du tibia et du péroné, à la partie inférieure de la jambe, me fournit la première occasion de vérifier l'exactitude de ces prévisions.

« L'opéré était un jeune homme de 16 ans, atteint d'ostéite tuberculeuse depuis l'âge de quatre ans. Plusieurs fistules livraient passage à du liquide séro-purulent. Les deux malléoles étaient hypertrophiées. Toute mobilité avait disparu du côté de l'articulation tibio-tarsienne. Un pied-bot talus commençant, compliqué de pied creux, contribuait, avec les lésions osseuses, à rendre la marche impossible. Le membre malade, atrophié depuis le haut de la cuisse, était notablement plus court que celui du côté opposé.

» Le 8 mai 1891, je réséquai $7^{cm}$ du tibia et du péroné, qui étaient soudés ensemble. Après avoir détruit et extirpé les fongosités et abrasé la face supérieure de l'astragale, je remplaçai les os enlevés par un fragment unique d'os de veau décalcifié, également de $7^{cm}$. Par-dessus ce fragment, le périoste et les téguments furent suturés avec soin, si bien qu'une fois l'opération terminée, le membre avait recouvré sa forme normale. Un appareil plâtré immobilisa le pied et la jambe pendant la suite du traitement.

» Le premier pansement put rester quinze jours en place sans que la température s'élevât jamais au-dessus de 38°; au quinzième jour il fallut désunir un peu l'une des plaies pour laisser s'écouler une assez grande quantité de sérosité louche. Le 21 juin, six semaines après l'opération, on pouvait constater un commencement d'ossification évident au niveau de l'implantation. Le 15 août, trois mois après l'intervention, le malade quittait l'hôpital, marchant avec un appareil silicaté.

» Actuellement la consolidation est parfaite; entre l'extrémité inférieure de l'os nouveau et la face supérieure de l'astragale, s'est constituée une articulation mobile dans tous les sens. Par précaution, l'opéré marche avec un brodequin muni de tuteurs latéraux, avec lequel il peut faire plusieurs kilomètres sans fatigue.

» L'application de cette méthode a été faite par moi chez neuf autres malades, dont on trouvera l'histoire détaillée dans la thèse de M. Buscarlet (12 novembre 1891), ainsi que des expériences sur ce que deviennent les os ainsi transplantés.

» Quant à la préparation de ceux-ci, voici comment on y procède :

» Sur un animal que l'on vient de tuer (bœuf, veau, mouton, chevreau), on prend des os que l'on dépouille immédiatement de leur périoste et de leur moelle. Le fémur et le tibia du bœuf, qui possèdent une épaisse couche de tissu compact, sont les meilleurs. Coupés en fragments de différentes dimensions, ces os sont plongés dans une solution d'acide chlorhydrique au dixième, pendant une huitaine de jours. Une plus longue macération les priverait de la fermeté nécessaire pour le rôle de soutien ou squelette

provisoire, qu'ils auront à remplir. Ils sont alors lavés à l'eau pure, laissés pendant vingt-quatre heures dans une solution de sublimé, puis conservés dans l'éther iodoformé.

» *Conclusions.* — Substitués à un fragment d'os long ou à un os tout entier, les fragments d'os décalcifiés remplissent le rôle d'un soutien temporaire qui, avant sa disparition, laisse au périoste ou aux tissus osseux le temps de reconstituer un os nouveau. La jeunesse du sujet, la conservation d'un étui périostique ou d'une gouttière osseuse, l'ablation aussi complète que possible des parties malades (substances osseuses ou fongosités), sont des conditions particulièrement favorables au succès. L'antisepsie la plus rigoureuse est nécessaire.

» La méthode peut trouver son application dans les circonstances suivantes :

» 1° Résections de petits os longs ou d'os courts entiers, pour tuberculose, ostéomyélite, tumeurs, etc. ;

» 2° Résections des os longs dans la continuité (fractures compliquées, tumeurs, etc.);

» 3° Évidements, pour ostéomyélite ou tuberculose;

» 4° Trépanation du crâne (pour blessures, tumeurs, etc.);

» 5° Traitement opératoire des pseudarthroses. »

ZOOLOGIE. — *De quelques phénomènes de reproduction chez les Cirrhipèdes.* Note de M. A. Gruvel, présentée par M. de Lacaze-Duthiers.

« L'histoire des phénomènes préliminaires de la fécondation chez les Cirrhipèdes est peu connue. Darwin, se basant sur les caractères anatomiques (longueur du pénis) et sur cette observation que les œufs ne sont pas mûrs en même temps que les spermatozoïdes, en avait conclu qu'il devait y avoir fécondation réciproque, mais sans l'avoir jamais observé directement. J'ai été assez heureux, pendant mon séjour au bord de la mer [1], pour faire à ce sujet quelques observations intéressantes.

» J'avais dans un bac de l'aquarium plusieurs Balanes (*B. tintinnabulum*) qui vivaient depuis quelque temps et en parfait état; mon attention fut attirée par des mouvements tout particuliers de l'une d'elles.

---

[1] Ces études ont été faites au laboratoire de Zoologie expérimentale de M. de Lacaze-Duthiers à Roscoff, pendant les mois d'août et de septembre 1891.

» Les mouvements des cirrhes s'accélèrent, puis tout à coup ils s'arrêtent, s'épanouissent en arrière et, du milieu d'eux, on voit s'élever une sorte de tentacule très mobile, qui se porte à droite, à gauche, en arrière et en tous sens, comme cherchant : c'est le pénis. Bientôt une contraction se produit et l'éjaculation a lieu; alors le pénis reprend sa place entre les cirrhes, qui reprennent, eux aussi, leurs mouvements ordinaires jusqu'à une nouvelle série de phénomènes semblables.

» L'attention une fois attirée sur ce point, je ne tardai pas à découvrir des phénomènes analogues chez les *Lepas anatifera*.

» Ceux-ci s'embrassent en quelque sorte avec leurs cirrhes. Souvent l'animal fécondé saisit le pénis du mâle entre ses cirrhes et l'entraîne à l'intérieur de ses valves, où il le maintient, à moins que ce dernier ne l'y porte seul, ce qui arrive souvent. Les animaux restent ainsi, pressés l'un contre l'autre, en produisant de petits mouvements de contraction. L'éjaculation a lieu, et le sperme est toujours déposé, sous forme d'un amas gélatineux, sous le frein ovigère de chaque côté du corps. Toutes les fois que j'en ai fait la remarque, c'était l'animal le plus petit qui jouait le rôle du mâle.

» S'il y a plusieurs Lepas ou Balanes dont les spermatozoïdes soient mûrs autour d'un autre sujet apte à être fécondé, il n'est pas rare d'en voir plusieurs participer à la fécondation du même individu.

» On assiste souvent aussi à un phénomène assez étrange pour être signalé. Deux Balanes (*B. tintinnabulum*) sont fixées sur le même fragment de rocher, toutes deux de petite taille, toutes deux ayant les cirrhes dirigés dans le même sens. Celle de derrière veut féconder sa voisine : elle essaye, mais son pénis est trop court et ne peut arriver jusqu'à l'orifice de la loge pour y déposer son sperme. Alors, par un procédé simple, qu'on pourrait dire ingénieux, elle se tourne brusquement dans sa loge, de trois quarts environ, et diminuant ainsi l'espace qui les sépare de la longueur de l'ouverture de la loge, elle peut arriver à féconder sa voisine.

» De ces faits et d'autres qui ne peuvent trouver place dans cette Note, on doit conclure que le mode de fécondation ordinaire chez les Cirrhipèdes est la fécondation réciproque. Ce mode étant rendu impossible par diverses circonstances, plus particulièrement par la fixation des animaux, il peut y avoir aussi autofécondation.

» Il n'y a pas de copulation véritable, mais simple rapprochement des sexes, et dépôt de la matière fécondante dans le voisinage des ovifères femelles.

» Il a été impossible de constater la fécondation réciproque chez les Pollicipes; je serais tenté de croire qu'il n'y a, chez eux, qu'une simple autofécondation. »

PALÉONTOLOGIE. — *Sur l'âge de la faune de Samos.* Note de M. **Forsyth Major**, présentée par M. Albert Gaudry.

« Dans la séance du 2 novembre, j'ai présenté la liste à peu près complète des Vertébrés découverts à Samos. Des 43 espèces de Mammifères, 25 au moins sont représentées également à Pikermi, 13 à Maragha, 7 à Baltavar et 7 au mont Léberon. Des recherches ultérieures augmenteront encore ces analogies, surtout par rapport aux gisements peu explorés, comme Concud en Espagne et Troie. Il en résulte que ces différents gisements : Maragha, Samos, Pikermi, Baltavar, mont Léberon, et sans doute aussi les autres, dont nous n'avons cité qu'une partie, peuvent être considérés comme étant du même âge géologique; car il est inadmissible que, dans notre cas, l'*homotaxis* ne soit pas synonyme de synchronisme.

» En effet, dès à présent, cette même faune peut être suivie, d'une manière presque continue, depuis l'Espagne jusque dans la Perse occidentale, ce qui témoigne de conditions éminemment continentales; tant il est vrai qu'on ne connaît pas leur équivalent marin dans ces contrées. L'uniformité de la faune fait supposer une uniformité de stations et, surtout aussi, un climat qui doit avoir été à peu près le même d'un bout à l'autre de ces vastes espaces; les troupeaux innombrables d'Équidés et de Ruminants révèlent l'existence de plaines ou de plateaux d'une étendue sans limites. Toutes ces conditions doivent avoir permis aux animaux de franchir des distances énormes dans un temps relativement court; le mélange d'individus des localités les plus éloignées les unes des autres était un facteur de plus, agissant en sens inverse de la tendance à varier.

» Quel est l'âge de cette faune de Maragha, Samos, Pikermi, etc.? Après tout ce que Fontannes et Neumayr, MM. Boyd Dawkins, Depéret, de Stéfani, Gaudry et d'autres ont dit à ce sujet, je pourrais me dispenser d'ajouter un mot de plus, si beaucoup de paléontologistes ne continuaient à la ranger dans le pliocène.

» Dès 1879, Neumayr avait démontré que le Belvédère et le mont Léberon sont certainement plus anciens que le pliocène marin inférieur, et que la faune de Pikermi correspond aussi très probablement à l'étage pontique,

savoir qu'elle est plus ancienne que tout le pliocène marin typique. Il précise nettement la question relative à Pikermi : si M. Fuchs était dans le vrai en soutenant que les coquilles marines de Raphina sont du même âge que les couches à ossements de Pikermi, dans lesquelles elles sont intercalées, plutôt que d'admettre un remaniement postérieur de ces dernières par la mer, il faudrait forcément supposer que la faune de Pikermi s'est maintenue en Grèce depuis l'étage pontique jusqu'au quaternaire, tandis que, dans le reste de l'Europe, deux faunes postérieures apparurent et disparurent successivement sans atteindre la Grèce. Des objections analogues ont été faites par M. Gaudry à M. Pohlig, qui pense que les couches de Maragha sont en continuité parfaite avec les premiers dépôts quaternaires. S'il en est ainsi, il faut supposer que les dépôts de couches ont représenté des temps considérables; car MM. Gaudry et Depéret ont fait observer que les faunes qui se sont succédé entre celle de Pikermi, dont une bonne partie présente encore une physionomie archaïque, et le quaternaire, sont plus nombreuses encore que ne l'admettait Neumayr.

» Le fait, que j'ai trouvé dans le pliocène marin de l'île de Cos une faune de Mammifères identiques à celle du val d'Arno, sans aucun mélange avec des types de faunes plus anciennes, tend à prouver que, dans ces contrées, les faunes se sont succédé de la même manière qu'en Europe.

» L'opinion assez générale que la faune supérieure des Siwaliks est la continuation à l'est de celle de Pikermi, etc., a contribué à faire croire cette dernière pliocène. Quant à la première, il me semble évident qu'elle est plus récente que la dernière, où le nombre des genres vivant actuellement est beaucoup moindre; il manque à l'horizon de Pikermi notamment les suivants : *Anthropopithecus, Macacus, Semnopithecus; Canis, Ursus, Mellivora, Lutra; Elephas; Equus; Hippopotamus; Camelus, Tragulus; Rhizomys, Lepus*, qui, en partie, rapprochent la faune des Siwaliks de celle du pliocène supérieur de l'Europe. Les Antilopes de Pikermi, Samos, etc., bien qu'ayant des rapports assez intimes avec des formes africaines, n'ont pu être identifiées avec aucun des genres actuels, à l'exception, tout au plus, de la *Gazella brevirostris*. Dans les Siwaliks, nous avons au moins cinq genres vivants : *Boselaphus, Hippotragus, Gazella, Tetraceros, Alcelaphus*.

» De plus, les Siwaliks et l'horizon de Pikermi n'ont *pas une seule espèce* en commun. Quant à l'*Helladotherium Duvernoyi* qui paraissait faire exception, j'ai constaté que le prétendu *Helladotherium* des Siwaliks appartient à

un genre différent. La présence du *Rhinoceros Blanfordi* à Maragha serait un indice que la faune de Maragha s'est étendue jusqu'au Béloutchistan, mais ne prouverait pas une parenté de cette faune avec celle des Siwaliks supérieurs, à laquelle manque le *Rh. Blanfordi*.

» Puisque la faune de Pikermi, etc., qui s'étend aussi loin à l'ouest que l'Espagne, est plus ancienne que celle des Siwaliks supérieurs, on peut en déduire que cette dernière avait sa souche dans l'Occident; dans tous les cas, une telle supposition a plus de vraisemblance que celle qui admet que les contrées au nord-est de l'Afrique sont la patrie de la faune de ce continent. Il n'est du reste pas impossible qu'on finisse par retrouver la faune de Pikermi jusque dans les Indes, et celle des Siwaliks supérieurs jusqu'en Europe.

» Cette dernière faune et celle du pliocène supérieur de l'Europe et de l'Asie Mineure ont en commun des genres comme *Macacus; Canis, Ursus; Equus; Hippopotamus; Elephas; Leptobos; Lepus*, lesquels, comme nous venons de le voir, n'avaient pas encore apparu dans l'horizon de Pikermi. Différentes espèces sont tout à fait ou presque identiques dans le val d'Arno et dans les Siwaliks. Il n'est donc pas improbable que ce soit la faune du pliocène supérieur de l'Europe qui dérive de celle des Siwaliks. A ce propos, il ne faut pas oublier que cette dernière, prise dans son ensemble, a un cachet de plus grande antiquité; pour ne citer que quelques exemples, les genres *Hipparion* et *Equus* ne se trouvent pas associés dans l'horizon du val d'Arno, l'*Hippopotamus* des Indes a moins d'affinité avec l'*Hipp. amphibius* que l'*H. major* du val d'Arno; sans parler de formes plus archaïques, comme les *Enhydriodon*, *Chalicotherium*, *Merycopotamus* et d'autres qui manquent à l'horizon du val d'Arno.

» Si notre faune du pliocène supérieur nous est venue des Indes, il lui a fallu du temps, et elle peut être arrivée à son terme à une époque postérieure. C'est ce qui expliquerait les différences entre les deux faunes. D'un autre côté, on ne peut pas nier, *a priori*, la possibilité que les deux faunes soient synchroniques; dans ce cas, leurs différences seraient attribuables à des différences de climat, de station, etc. Car la faune des Mammifères du pliocène supérieur témoigne, à un bien moindre degré que celle de l'horizon de Pikermi, de conditions continentales, puisqu'elle est ensevelie souvent dans des formations marines. »

ANTHROPOLOGIE PRÉHISTORIQUE. — *Sur une exploitation néolithique de silex d'un type nouveau.* Note de M. ARMAND VIRÉ, présentée par M. de Quatrefages.

« Dans la vallée du Loing, entre Nemours et Souppes, sur la rive droite et près du moulin de Portonville, se trouve une carrière de craie dont la partie supérieure a été remaniée sur une épaisseur de $1^m$ à $1^m,80$. Le banc horizontal de silex que l'on voit encore à quelques mètres de là, dans la partie non remaniée, a disparu à cet endroit. Cette couche contient une très grande quantité d'éclats tranchants de silex, qui possèdent bien les caractères de la taille intentionnelle, mais dont, sauf trois haches paraissant inachevées, aucun ne présente la forme d'un instrument utilisable. Ils semblent être des déchets de taille. Mélangés à ces silex, j'ai trouvé des bois de cerf, des fragments de poterie, des charbons et d'assez nombreux et beaux spécimens de *Cyclostoma elegans*, *Helix nemoralis*, *H. hispida*, *H. pulchella*, *Clausilia*, ..., *Pupa*....

» Voici ce que disait M. Doigneau, à ce sujet, dans son intéressant ouvrage sur Nemours et les environs :

» Lorsque les eaux du Loing, s'étendant d'une colline à l'autre, ravinaient profondément la craie, une famille de l'âge de la pierre était installée sur la berge de la rive droite, près du moulin de Portonville.

» Nous avons reconnu que ce terrain d'*alluvion* contenait, avec des bois de cerf, des fragments de poterie, et nous y avons trouvé une hache non polie....

» Ces objets, enfouis pêle-mêle, paraissent avoir été précipités ensemble dans la rivière, d'un point de la berge où ils étaient réunis.

» Je ne puis guère partager cette manière de voir, ni penser que nous sommes ici en présence d'un produit alluvial. En effet, ni en aval, ni en amont de Portonville (sauf en face de Cercanceaux, où il semble y avoir une exploitation du même genre), nous ne rencontrons de silex taillés, ni aucune trace de remaniements violents de la craie. Or une masse d'eau torrentueuse, assez puissante pour produire une alluvion telle que celle qui nous occupe, eût certes laissé des traces de son passage tout le long de la vallée.

» De plus, à l'époque néolithique (et ce gisement est nettement néolithique, comme l'indiquent les poteries et les haches), le régime des eaux de cette contrée était assez voisin du régime actuel, comme j'ai cherché à

le démontrer, l'an dernier, ici même, dans une Note sur les polissoirs de la vallée du Lunain, affluent du Loing (t. CXI, p. 18, 3 novembre 1890).

Mais alors, le Loing ayant, à cette époque, miné insensiblement le pied de la colline, qui se serait enfin écroulée, aurait remanié tous ces matériaux, y aurait produit une stratification, sinon bien horizontale, du moins *continue*, et, de plus, aurait mélangé à la craie les débris du terrain supérieur (galets et poudingues de l'argile plastique, calcaire lacustre inférieur, sables et grès de Fontainebleau, que l'on voit nettement superposés dans cette colline). Or, outre les silex, la poterie, les bois de cerf et les fossiles de notre époque, on ne trouve absolument que la craie pure et quelques veinules d'argile et sable, dont la présence va nous être expliquée. Il y a bien une stratification, ou plutôt des séries de stratifications; mais elles sont partielles, petites, brisées et orientées dans tous les sens, la plupart très inclinées, et dont l'origine ne peut être cherchée dans l'action des eaux.

» Cette action écartée, il ne me paraît rester qu'une seule explication plausible qui rende compte de toutes les particularités présentées par cette carrière. C'est l'exploitation de la craie par les peuples néolithiques, pour en tirer le silex; et cela, non par des puits, comme dans toutes les exploitations observées jusqu'ici, mais à ciel ouvert.

» Que devait-il résulter d'une pareille exploitation? A mesure que les carriers tiraient la craie, ils rejetaient derrière eux les produits non utilisés, ce qui produisait des tas de craie irréguliers, s'augmentant sans cesse de nouvelles couches. Mais ces couches devaient être inclinées les unes sur les autres, dirigées dans tous les sens et composées de fragments de toutes tailles et de toutes formes, plus ou moins anguleux, et c'est précisément ce que l'on observe en cet endroit. Les silex extraits étaient sans doute dégrossis sur place, car les petits fragments de silex anguleux, tranchants, en forme de lames plus ou moins courtes, sont souvent réunis par tas volumineux, presque sans interposition de craie, comme si, à mesure que l'on extrayait les rognons de silex, on les apportait à un ouvrier spécialement chargé de les dégrossir et aux pieds duquel s'entassaient les déchets provenant de cette opération.

» Les blocs, ainsi préparés, étaient alors emportés à l'atelier, peut-être à la station du Beauregard, très voisine de cet endroit, et la seule où M. Doigneau ait constaté la présence d'un atelier bien caractérisé.

» Les fragments de bois de cerf servaient sans doute d'outils ou d'em-

manchures aux outils d'exploitation, leur présence ayant été constatée partout où l'on a tiré le silex aux temps préhistoriques. Quant aux fragments de poterie et aux charbons, leur présence est tout expliquée par celle des ouvriers qui s'en servaient pour se chauffer et cuire leurs aliments. Et, en effet, en même temps que la poterie, on trouve quantité de silex éclatés et rougis par le feu; et j'ai pu constater que les quelques charbons que l'on ramasse de place en place sont presque toujours au voisinage ou au contact de ces silex brûlés, ce qui semble bien indiquer la présence des foyers en ce lieu même, et exclure toute idée de remaniement postérieur à leur existeuce.

» Survenait-il un chômage, un abandon momentané de tout ou partie de la carrière, les vents et les pluies apportaient de la poussière, du sable, de l'argile, l'herbe poussait, et l'on voyait accourir les mollusques terrestres aimant l'humidité des carrières, ce qui explique du même coup la présence des veinules d'argile et terre végétale, et les coquilles d'hélices, cyclostomes, etc., qui y sont renfermées.

» Il y a donc tout lieu de croire que nous sommes en présence d'une exploitation préhistorique *à ciel ouvert*, par conséquent, des plus intéressantes, et très précieuse pour l'ethnographie néolithique, en ce sens qu'elle paraît être la seule qui ait été signalée jusqu'ici dans ces conditions. »

M. **Th. Grison** adresse une Note relative à l'efficacité des phosphates métallurgiques, pour combattre l'appauvrissement du sol dans diverses cultures.

A 4 heures, l'Académie se forme en Comité secret.

## COMITÉ SECRET.

La Section de Physique, par l'organe de son doyen M. Fizeau, présente la liste suivante de candidats, pour la place laissée vacante par le décès de M. *Edmond Becquerel* :

*En première ligne*. . . . . . . . . . . . . . . . . M. A. Potier.

*En deuxième ligne, par ordre alphabétique*. . . M. E. Bouty. M. D. Gernez. M. E. Mercadier. M. H. Pellat. M. J. Violle.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu dans la prochaine séance.

La séance est levée à 5 heures et demie.

M. B.